ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 SEPTEMBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Albert Pérard**, qui a été le délégué de l'Union internationale de Physique pure et appliquée au Comité consultatif pour la définition du Mètre auprès du Comité international des Poids et Mesures, met l'Académie brièvement au courant des délibérations de ce Comité consultatif, dont la session s'est tenue du 15 au 17 septembre. Deux Notes aux *Comptes rendus* [1] ont exposé cette question du changement envisagé dans la définition de l'Unité de longueur.

Sur l'invitation du Président, M. R. H. Field, de nationalité canadienne, des correspondances échangées entre les membres du Comité consultatif, et des publications avaient préparé la session.

Les grands laboratoires nationaux de métrologie du monde entier, ainsi que les organismes internationaux intéressés à la question étaient représentés à cette réunion, et les spécialistes les plus qualifiés y étaient présents.

Dès le début, on a reconnu à la presque unanimité qu'il y aurait vraisemblablement grand intérêt à instituer comme étalon de longueur, au lieu de la barre actuelle de platine iridié tracée, une longueur d'onde lumineuse, non seulement en raison de la précision sensiblement plus élevée que l'on pourrait en attendre, mais aussi parce que l'étalon-longueur d'onde serait, sans aucun transport matériel, à la disposition des métrologistes du monde entier, et qu'aucun cataclysme ne pourrait risquer de provoquer sa destruction. Cependant des travaux restaient encore à exécuter avant que l'on puisse prendre une décision formelle.

La radiation donnant la longueur d'onde serait caractérisée par deux termes spectraux d'un atome, dont le spectre serait dépourvu de structure hyperfine, et ne serait soumis à aucune influence perturbatrice. Pour

---

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 284 et 364.

éviter les incertitudes dues à l'indice de l'air, la longueur d'onde serait celle de la propagation dans le vide.

Comme la moyenne des dernières déterminations absolues de la longueur d'onde de la raie rouge du cadmium dans l'air normal coïncide avec la valeur fournie par les expériences de Benoît-Fabry-Perot, on a proposé que ce soit cette valeur $0{,}643\,846\,96.10^{-6}$ m, qui serve éventuellement à opérer la transition. La réduction au vide serait effectuée au moyen de la formule adoptée à Rome en 1954 par la Commission mixte de Spectroscopie.

Quant au choix de la radiation-étalon à recommander, le Comité consultatif a estimé qu'il n'était pas encore suffisamment documenté pour se prononcer; et il a demandé aux grands laboratoires et au Bureau international des Poids et Mesures de poursuivre aussi activement que possible leurs travaux.

Enfin il est évident qu'une décision aussi grave que celle du changement de l'étalon fondamental de longueur ne peut être prise que par l'organisme le plus élevé de l'Institution internationale du Mètre, la Conférence générale des Poids et Mesures. Sauf cas de force majeure, celle-ci se réunit en fait tous les six ans. Sa prochaine session doit avoir lieu dans un an; et ce délai est beaucoup trop bref pour que, d'ici là, les expériences indispensables aient abouti à une conclusion, et que le Comité international prenne les dispositions d'exécution. Afin de ne pas reporter obligatoirement jusqu'en 1960 le changement envisagé, le Comité consultatif a suggéré que le Comité international sollicite de la Conférence de 1954 les pouvoirs nécessaires pour prescrire lui-même l'opération, dont la Conférence d'ailleurs s'est déjà montrée disposée à approuver le principe.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Sur un théorème de M. Poincelot.*

Note de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur commente un résultat récemment donné par M. Poincelot et montre comment on peut le retrouver par un autre raisonnement.

Dans une Note récente [1], M. P. Poincelot a obtenu, par un raisonnement d'optique géométrique, un résultat qui, transposé dans le langage de la Mécanique peut s'énoncer comme il suit : « si, dans un champ de force conservatif, il existe deux trajectoires dynamiquement possibles, infiniment voisines et correspondant à des énergies extrêmement peu différentes W et $W + \delta W$ qui, parties d'un même point A viennent se recouper en un point B, le temps du trajet de A en B est le même pour l'un et l'autre mouvements ».

---

[1] *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 382.

La démonstration de M. Poincelot repose sur l'emploi du principe de Fermat-Maupertuis suivant lequel quand on passe d'une trajectoire dynamiquement possible correspondant à une énergie W à une courbe variée infiniment voisine ayant les mêmes extrémités A et B, l'intégrale $\int_A^B p\,ds$, où p est la quantité de mouvement, est stationnaire quand on passe du mouvement réel au mouvement varié si l'on a soin de maintenir constante dans la variation l'énergie W. Soient alors C_1 et C_2 les deux trajectoires dynamiquement possibles qui, par hypothèse, vont de A en B. En appliquant le principe de Maupertuis à la trajectoire C_1 et en prenant C_2 comme courbe variée, on trouve au premier ordre,

$$\int_{C_1} p(\mathrm{W})\,ds = \int_{C_2} p(\mathrm{W})\,ds. \tag{1}$$

De même, en appliquant le principe de Maupertuis à la trajectoire C_2 et en prenant C_1 comme courbe variée, on trouve

$$\int_{C_2} p(\mathrm{W}+\delta\mathrm{W})\,ds = \int_{C_1} p(\mathrm{W}+\delta\mathrm{W})\,ds. \tag{2}$$

De (1) et de (2), on tire aisément par soustraction

$$\int_{C_1} \frac{\partial p}{\partial \mathrm{W}}\,\delta\mathrm{W}\,ds = \int_{C_2} \frac{\partial p}{\partial \mathrm{W}}\,\delta\mathrm{W}\,ds. \tag{3}$$

Or, aussi bien en Dynamique relativiste qu'en Dynamique newtonienne, la dérivée $\partial p/\partial \mathrm{W}$ est égale à l'inverse de la vitesse v le long de la trajectoire de sorte que (3) peut s'écrire

$$\int_{C_1} \frac{ds}{v} = \int_{C_2} \frac{ds}{v}, \tag{4}$$

ce qui montre que le temps du trajet de A en B est le même sur C_1 et sur C_2.

C'est bien le résultat de M. Poincelot.

Nous allons montrer qu'on peut retrouver cette conclusion en se servant du principe de moindre action sous la forme de Hamilton et de la formule de l'action variée.

Soient $P_0(x_0, y_0, z_0, t_0)$ et $P_1(x_1, y_1, z_1, t_1)$ deux points de l'espace-temps correspondant respectivement à deux points A et B de l'espace et à deux époques t_0 et t_1. Soit L une ligne d'Univers allant de P_0 à P_1 et représentant un mouvement dynamiquement possible. Le principe de Hamilton s'écrit

$$\delta \int d\mathrm{S} = 0, \qquad \text{avec} \quad d\mathrm{S} = \mathrm{W}\,dt - \sum_{i=1}^{3} p_i\,dx_i. \tag{5}$$

La variation doit ici s'opérer sans maintenir l'énergie constante, mais en

maintenant fixes les points P_0 et P_1, c'est-à-dire les points A et B de l'espace et les époques t_0 et t_1.

Si nous considérons une ligne d'Univers « variée » L' allant de P_0 à un point P'_1 infiniment voisin de P_1, la formule de l'action variée nous donne

$$(6) \qquad \int_{L'} dS = \int_{L} dS + \Big[W\,\delta t - \sum_i p_i\, dx_i \Big].$$

δt et les δx_i étant les composantes du petit vecteur d'espace-temps $\overrightarrow{P_1 P'_1}$. Supposons que P'_1 dérive de P_1 par un déplacement parallèle à l'axe du temps de sorte que les δx_i soient nuls. Nous aurons

$$(7) \qquad \int_{L'} dS - \int_{L} dS = W\,\delta t \qquad (\delta t = \overline{P_1 P'_1}).$$

Supposons maintenant que L' soit la ligne d'Univers d'un autre mouvement dynamiquement possible et correspondant à une énergie $W + \delta W$ légèrement différente de W. Nous pourrons alors appliquer la formule de l'action variée en partant de L' et en passant à L, ce qui nous donnera en permutant dans la formule (7) les rôles de L et de L' et en y remplaçant W par $W + \delta W$ et δt par $-\delta t$.

$$(8) \qquad \int_{L} dS - \int_{L'} dS = -(W + \delta W)\,\delta t.$$

En additionnant (7) et (8), nous obtenons

$$(9) \qquad \delta W\, \delta t = 0$$

et comme δW n'est pas nul, $\delta t = 0$. Les points P_1 et P'_1 de l'espace-temps doivent donc coïncider et l'on peut écrire

$$(10) \qquad \delta t = \int_{C} \frac{ds}{v} - \int_{C'} \frac{ds}{v} = 0,$$

ce qui est encore le théorème de M. Poincelot.

Remarquons que l'hypothèse essentielle sur laquelle reposent les raisonnements, c'est qu'il existe dans le champ conservatif deux trajectoires de forme et d'énergies très voisines qui se coupent aux deux points A et B. On dit alors que A et B sont des « foyers cinétiques » conjugués. Cette notion de foyers cinétiques joue, on le sait, un grand rôle dans le problème suivant : *L'action, qui est toujours stationnaire, est-elle toujours minimum pour le mouvement réel?* [2].

---

[2] *Voir* H. Poincaré, *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, Paris, Gauthier-Villars, 1899, t. III, p. 261 et suiv.

MÉCANIQUE. — *Expression généralisée du théorème de réciprocité.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti**.

Le problème de l'équilibre élastique des corps a été étudié, jusqu'à ces derniers temps, comme si leurs déformations dépendaient exclusivement des forces extérieures appliquées.

Aujourd'hui nous savons bien que des états de coaction peuvent exister dans ce qu'on appelle habituellement l'état naturel du corps, (c'est-a-dire l'état d'équilibre en absence de toute sollicitation extérieure); états de coaction auxquels viennent ensuite se superposer les états de tension déterminés par l'intervention des forces appliquées.

Certaines généralisations s'imposent en conséquence, qui peuvent donner lieu à des remarques intéressantes. Tel est le cas du théorème de réciprocité dont nous allons nous occuper ici.

Nous désignerons, comme d'habitude ([1]), par

$$F_x, \quad F_y, \quad F_z \qquad \text{et} \qquad P_x, \quad P_y, \quad P_z,$$

les composantes des forces unitaires appliquées respectivement aux éléments de volume dV et aux éléments de surface dS du corps;

$$\bar{\varepsilon}_x, \quad \bar{\varepsilon}_y, \quad \bar{\varepsilon}_z, \quad \bar{\gamma}_{yz}, \quad \bar{\gamma}_{zx}, \quad \bar{\gamma}_{xy},$$

les six composantes de la déformation non élastique (qu'elle soit d'origine thermique, ou plastique, ou imposée de toute autre manière) à laquelle est dû l'état de coaction;

$$\varepsilon_x, \quad \varepsilon_y, \quad \varepsilon_z, \quad \gamma_{yz}, \quad \gamma_{zx}, \quad \gamma_{xy},$$

les six composantes de la déformation élastique déterminée par la double action des forces extérieures et des déformations imposées;

$$\varphi,$$

l'énergie potentielle élastique unitaire, fonction quadratique et homogène des composantes de la déformation élastique;

$$\sigma_x = \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_x}, \qquad \sigma_y = \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_y}, \qquad \sigma_z = \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon_z}, \qquad \tau_{yz} = \frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_{yz}}, \qquad \tau_{zx} = \frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_{zx}}, \qquad \tau_{xy} = \frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_{xy}},$$

les six composantes de l'état de tension;

$$u, \quad v, \quad w,$$

les composantes du déplacement du point x, y, z lors du passage du corps de

(*) Séance du 14 septembre 1953.

([1]) G. Colonnetti, *Scienza delle Costruzioni*, Einaudi, Torino, 1953.

l'état primitif non déformé à l'état d'équilibre final ; composantes notoirement liées aux composantes de la déformation par les relations :

$$\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \qquad \gamma_{yz} + \bar{\gamma}_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}$$

$$\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \qquad \gamma_{zx} + \bar{\gamma}_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}$$

$$\varepsilon_z + \bar{\varepsilon}_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \qquad \gamma_{xy} + \bar{\gamma}_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Prenons à présent en considération deux différents états d'équilibre du corps, dont les caractéristiques seront marquées respectivement par un ou par deux accents.

Et pour écrire l'équation générale de l'équilibre des forces qui caractérisent l'un quelconque de ces deux états, servons-nous (comme variations virtuelles) des déformations qui sont caractéristiques de l'autre état.

Nous obtiendrons ainsi les deux équations suivantes :

$$\int_V [F'_x u'' + F'_y v'' + F'_z w''] \, dV + \int_S [P'_x u'' + P'_y v'' + P'_z w''] \, dS$$
$$= \int_V [\sigma'_x(\varepsilon''_x + \bar{\varepsilon}''_x) + \sigma'_y(\varepsilon''_y + \bar{\varepsilon}''_y) + \ldots + \tau'_{xy}(\gamma''_{xy} + \bar{\gamma}''_{xy})] \, dV.$$

$$\int_V [F''_x u' + F''_y v' + F''_z w'] \, dV + \int_S [P''_x u' + P''_y v' + P''_z w'] \, dS$$
$$= \int_V [\sigma''_x(\varepsilon'_x + \bar{\varepsilon}'_x) + \sigma''_y(\varepsilon'_y + \bar{\varepsilon}'_y) + \ldots + \tau''_{xy}(\gamma'_{xy} + \bar{\gamma}'_{xy})] \, dV.$$

Si l'on tient compte que, φ étant une fonction quadratique,

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_x}\right)' \varepsilon''_x + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_y}\right)' \varepsilon''_y + \ldots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma_{xy}}\right)' \gamma''_{xy} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_x}\right)'' \varepsilon'_x + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon_y}\right)'' \varepsilon'_y + \ldots + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma_{xy}}\right)'' \gamma'_{xy}$$

et que par conséquence

$$\int_V [\sigma'_x \varepsilon''_x + \sigma'_y \varepsilon''_y + \ldots + \tau'_{xy} \gamma''_{xy}] \, dV = \int_V [\sigma''_x \varepsilon'_x + \sigma''_y \varepsilon'_y + \ldots + \tau''_{xy} \gamma'_{xy}] \, dV$$

on pourra écrire d'une manière tout à fait générale

$$\boxed{\begin{aligned} &\int_V [F'_x u'' + F'_y v'' + F'_z w''] \, dV + \int_S [P'_x u'' + P'_y v'' + P'_z w''] \, dS \\ &\quad - \int_V [\sigma'_x \bar{\varepsilon}''_x + \sigma'_y \bar{\varepsilon}''_y + \ldots + \tau'_{xy} \bar{\gamma}''_{xy}] \, dV \\ &= \int_V [F''_x u' + F''_y v' + F''_z w'] \, dV + \int_S [P''_x u' + P''_y v' + P''_z w'] \, dS \\ &\quad - \int_V [\sigma''_x \bar{\varepsilon}'_x + \sigma''_y \bar{\varepsilon}'_y + \ldots + \tau''_{xy} \bar{\gamma}'_{xy}] \, dV. \end{aligned}}$$

Voila l'expression la plus générale de la réciprocité entre différents états d'équilibre. Elle comprend naturellement comme des cas particuliers les théorèmes connus de la théorie classique de l'élasticité et de la théorie moderne des états de coaction.

AÉRODYNAMIQUE. — *Traînée d'une plaque plane avec alimentation du sillage.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Le coefficient de traînée et les vibrations d'une plaque plane attaquée par un courant d'air sont notablement réduits par une alimentation convenable du sillage.

Une plaque rectangulaire, de longueur 1000 mm, de largeur 200 mm à bords à minces parois, est montée horizontalement, dans un plan vertical, entre deux panneaux verticaux, dans la veine d'expériences de la Soufflerie de Banlève (diamètre 2400 mm). La distance entre la plaque et l'extrémité aval des panneaux est 1 130 mm.

En allongement infini (jeu de 0,5 mm environ entre plaque et panneaux) on obtient la courbe (V, C_x) n° 1 de la figure 1 : la plaque est fortement secouée par les tourbillons du sillage (régime 1).

Si l'on supprime les panneaux, en opérant en veine libre, les vibrations disparaissent (régime 2) et le coefficient de traînée est fortement réduit (courbe 2 de la figure 1).

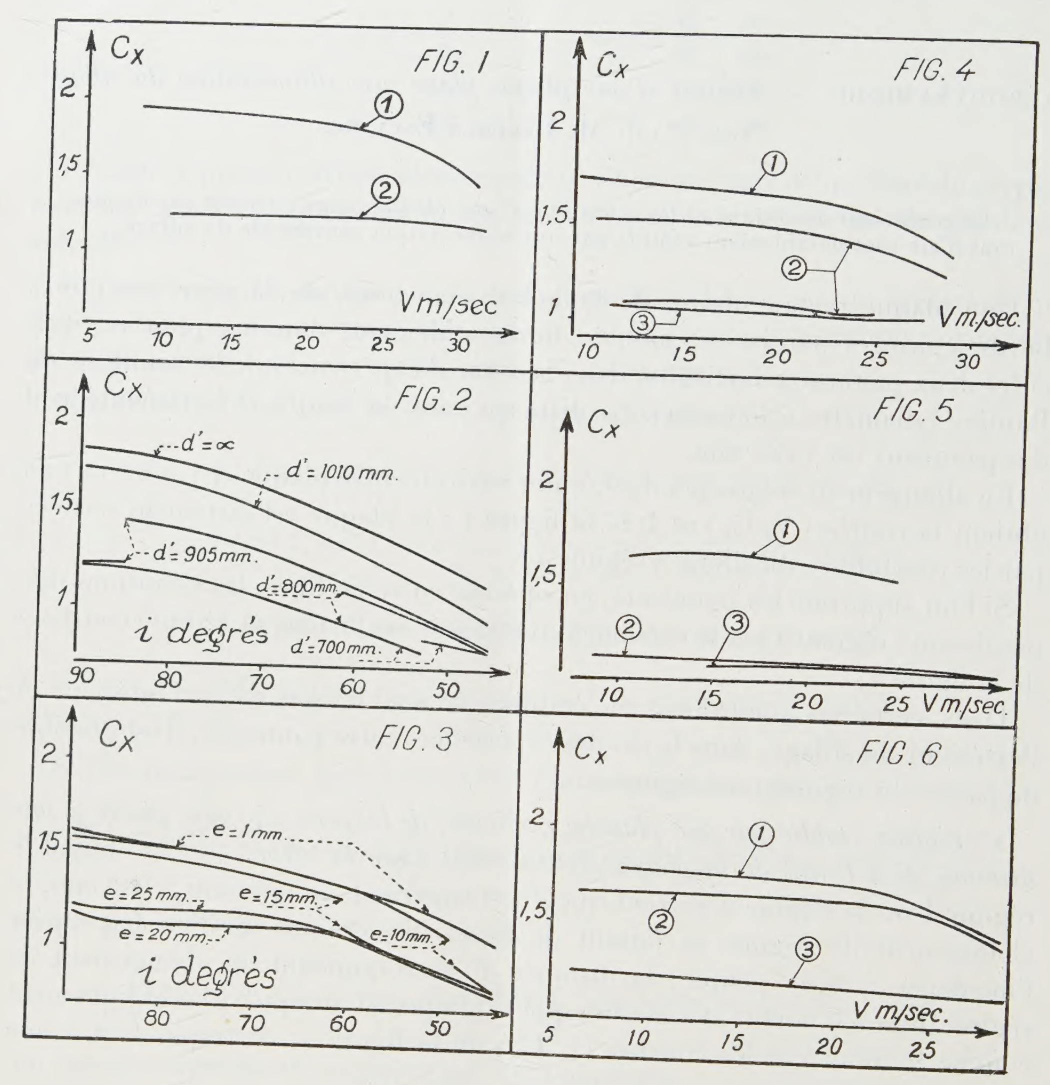
Dans certaines conditions, en établissant une liaison entre l'intérieur et l'extérieur du sillage, dans le cas des expériences entre panneaux, il est possible de passer du régime 1 au régime 2.

1° *Liaison établie par une planche verticale, de largeur* 140 *mm, placée à une distance d' à l'aval de la plaque et traversant toute la veine.* — On obtient le régime 1 ou le régime 2 suivant que d' est supérieur ou inférieur à 905 mm, le changement de régime se faisant de façon discontinue. Si l'on fait varier l'incidence i de la plaque, la distance d' correspondant au changement de régime diminue, au fur et a mesure que la plaque est attaquée plus obliquement comme le montrent les courbes (i, C_x) de la figure 2, correspondant à une vitesse V = 23,5 m/sec.

2° *Liaison par écartement latéral entre plaque et panneaux.* — Le passage du régime 1 au régime 2 pour toutes les incidences exige un espacement e entre la plaque et chacun des panneaux au moins égal à 20 mm comme on le voit sur la figure 3, reproduisant les courbes (i, C_x) relatives à diverses valeurs de e et à une même vitesse V = 27 m/sec.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

3° *Liaison par trous percés dans la plaque.* — La plaque ($i = 90°$) est percée de cinq trous circulaires, de diamètre Φ, régulièrement espacés. Les courbes (V, C_x) numérotées 1, 2, 3, sur la figure 4, correspondent respectivement aux trois valeurs de $\Phi = 50$ mm, 60 mm, 70 mm. La courbe 1 carac-



térise le régime 1 et la courbe 3 le régime 2; avec $\Phi = 60$ mm, on est d'abord en régime 1, puis, pour $V = 27$ m/sec, le régime 2 apparaît et se maintient, que V croisse ou décroisse.

On peut également remplacer les trous précédents par deux trous latéraux rectangulaires, de 70 mm de hauteur, placés à 20 mm des extrémités de la plaque et d'une largeur $l = 30$ mm (courbe 1, *fig.* 5), $l = 40$ mm (courbe 2, *fig.* 5) ou $l = 50$ mm (courbe 3, *fig.* 5). Avec $l = 50$ mm on a, en permanence, le régime 2.

4° *Liaison par rebords latéraux.* — Deux cornières sont placées verticalement, sur toute la hauteur des panneaux, et forment une saillie de hauteur h, à une distance d derrière la plaque. Avec $h = 20$ mm et $d = 7$ mm ou 5 mm (courbes 1 et 2, *fig.* 6) le régime 1 subsiste, mais avec $h = 30$ mm et $d = 7$ mm, le régime 2 est obtenu en permanence, (courbe 3, *fig.* 6).

M. **Thomas Wallace** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *The annual Report of the Agricultural and Horticultural Research Station*, à Long Ashton, Bristol, dont il est le Directeur, pour lequel il a écrit une *Introduction*.

M. **Aimé Coutagne** adresse en hommage à l'Académie le texte polycopié de son discours de réception à l'Académie des sciences, arts et belles-lettres de Lyon intitulé : *La Montagne, la Poésie et la Science. A la mémoire de Pierre Termier*.

DÉSIGNATIONS.

M. **André Danjon** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies commémoratives qui auront lieu à Perpignan, le 8 octobre 1953, à l'occasion du Centième anniversaire de la mort de **François Arago**.

M. **Albert Portevin** représentera l'Académie à l'inauguration, le 19 octobre 1953, de l'**Exposition du Platine**, organisée à Londres par « The Institution of Metallurgists ».

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association, held at Auckland and Christchurch, New Zealand, 2nd February to 4th March*, 1949. Vol. V. *Botany*.

2° *Educational Activities for industrial Statistics in Japan*. Report to 28 Session of the International Statistical Institute, Rome, 1953, by Ken-ichi Koyanagi.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques théorèmes concernant la convexite des moyennes d'une classe des fonctions sousharmoniques.* Note de M. **Alexandre Dinghas**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous dirons que la fonction réelle et uniforme $u = u(\mathrm{P})$ d'un point

$$\mathrm{P} = \mathrm{P}(x_1, \ldots, x_n)$$

d'un demi-espace euclidien $\mathrm{H}^n = \mathrm{E}(x_1 > 0)$ est une fonction de la classe (L), si elle remplit les conditions suivantes :

1° Condition de Lindelöf

$$\overline{\lim_{\mathrm{P} \to \mathrm{Q}}}\, u(\mathrm{P}) \leqq 0 \qquad [\mathrm{Q} \in \mathrm{E}(x_1 = 0)]. \tag{1}$$

2° La fonction est dans le voisinage de tout point de l'ensemble $\mathrm{E}(u \geqq 0)$ deux fois différentiable et vérifie en chaque point du sous-ensemble

$$\mathrm{E}_1 = \mathrm{E}(u > 0)$$

l'inégalité

$$\Delta u \geqq c\, u, \tag{2}$$

Δ désignant le Laplacien de R^n et c étant une fonction continue non négative dans H^n.

3° L'ensemble E_1 est non vide.

Nous considérons maintenant la demi-sphère

$$x_1^2 + \ldots + x_n^2 = r^2 \qquad (x_1 > 0), \tag{3}$$

et nous posons

$$\mathrm{E}_r = \mathrm{E} \cap \mathrm{S}_r, \qquad x_1 = r\cos\varphi, \qquad \psi(\mathrm{P}) = \overset{+}{u}(\mathrm{P}) : \cos\varphi.$$

On démontre que pour la classe (L) la fonction ψ est une fonction bornée sur S_r.

Alors en introduisant les moyennes

$$m_k(r) = \left\{ \int_{\mathrm{E}_r} \psi^{2k}(\mathrm{P}) \cos^2\varphi \, d\omega_n \right\}^{1:k} \qquad (k \geqq 1) \tag{4}$$

$d\omega_n$ étant l'élément de surface de la sphère-unité $\xi_1^2 + \ldots + \xi_n^2 = 1$, on peut démontrer les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Pour toute fonction de la classe* (L) *les expressions* $m_k(r) r^{n-2}$ *sont pour chaque valeur de* k *des fonctions convexes de* r^n. *En particulier l'expression* $m_k^{1/2}(r) : r$ *est une fonction positive non décroissante de* r.

Théorème 2. — *Les fonctions* $m_k^{1/2}(r) : r$ *sont des fonctions convexes de* $1 : r^n$.

THÉORÈME 3. — $M_1(r)$ *désignant le maximum (fini) de* $\psi(P)$ *sur* S_r, *la fonction* $M_1^2(r)r^{n-2}$ *est une fonction convexe de* r^n. *En particulier le rapport* $M_1(r) : r$ *est une fonction positive et non décroissante de* r.

Le théorème 3 appliqué sur la fonction $\log|f(z)|$, $f(z)$ étant régulière dans le demi-plan $x > 0$, approfondit le théorème classique de Phragmen et Lindelöf en précisant que le carré de la fonction

$$M_1(r) = \max\left\{ \overset{+}{\log} |f(re^{i\varphi})| : \cos\varphi \right\}$$

est une fonction convexe de r^2 et que par conséquent l'expression $M_1(r) : r$ tend pour $r \to \infty$, vers une limite plus grande que zéro.

Je reviendrai sur ces questions en donnant des démonstrations détaillées, en approfondissant en même temps d'autres problèmes, dans un travail qui sera publié prochainement.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement isentropique plan d'un fluide compressible*. Note de M. **ROBERT LEGENDRE**, présentée par M. Maurice Roy.

I. Les équations de l'écoulement plan d'un fluide compressible peuvent être établies rapidement de la manière suivante :

Si $L_0 V_0 \rho_0$ désignent une longueur, une vitesse et une masse spécifique de référence, la différentielle $L_0\,dz$ de l'affixe $L_0 z$ s'exprime, par définition de potentiel $L_0 V_0 \varphi$ et de la fonction de courant $L_0 V_0 \rho_0 \psi$ par :

(1) $$dz = e^{i\theta}\left[\frac{V_0}{V} d\varphi + i\frac{\rho_0 V_0}{\rho V} d\psi \right].$$

où θ est l'inclinaison de la vitesse, V l'intensité de la vitesse et ρ la masse spécifique.

La différentielle dz n'est exacte que si :

(2) $$\frac{\rho_0 V_0}{\rho V}\theta_\varphi = -\left(\frac{V_0}{V}\right)_\psi$$

et si :

(3) $$\frac{V_0}{V}\theta_\psi = \left(\frac{\rho_0 V_0}{\rho V}\right)_\varphi,$$

et la loi de compressibilité isentropique fait de $\rho_0 V_0/\rho V$ une fonction de V_0/V qu'il est commode de définir paramétriquement :

(4) $$\frac{V}{V_0} = f(\sigma); \qquad \frac{\rho_0 V_0}{\rho V} = f_\sigma; \qquad \sigma = \int \frac{\rho V}{\rho_0 V_0}\, d\left(\frac{V_0}{V}\right).$$

Alors

$$dz = e^{i\theta}[f\,d\varphi + if_\sigma\,d\psi],$$

(2 *bis*) $$\theta_\varphi = -\sigma_\psi,$$

(3 *bis*) $$f\theta_\psi = f_{\sigma\sigma}\sigma_\varphi.$$

Et, en échangeant fonctions et variables :

(2 *ter*) $$\psi_\sigma = -\varphi_0,$$

(3 *ter*) $$f\varphi_\sigma = f_{\sigma\sigma}\psi_0.$$

2. Il existe une famille de solutions définies par φ, ψ parties réelles de Φ, Ψ définies par :

(5) $$\Phi = \int_C -F(t)\,M_{\sigma u}\,du$$

(6) $$\Psi = \int_C F(t)\,du$$

(7) $$t = 0 + M_u$$

C est un contour du plan de la variable u ;

$M(\sigma, u)$ est une solution de l'équation :

(8) $$M_{\sigma\sigma}M_{uu} - M_{\sigma u}^2 = \frac{f_{\sigma\sigma}}{f}$$

dont la dérivée $M_{\sigma\sigma}$ est uniforme sur C ;

$F(t)$ est une fonction analytique de t uniforme sur C.

Le contour C enferme des singularités convenables de F et M pour que Φ et Ψ ne soient pas identiquement nuls.

La vérification de (2 *ter*) est immédiate.

La relation (3 *ter*) résulte de :

$$f_{\sigma\sigma}\Psi_0 - \Phi_\sigma = \int_C \left[F M_{\sigma\sigma u} + F_t\left(\frac{f_{\sigma\sigma}}{f} + M_{\sigma u}^2\right)\right] du = \int_C \frac{d}{du}(F M_{\sigma\sigma})\,du.$$

3. L'équation (8) admet une solution définie par la série :

$$M = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + \ldots$$

où les coefficients a sont des fonctions de σ déterminées par récurrence à partir des deux premiers :

$$2a_{0\sigma\sigma}a_2 - a_{1\sigma}^2 = \frac{f_{\sigma\sigma}}{f}$$

$$6a_{0\sigma\sigma}a_3 + 2a_{1\sigma\sigma}a_2 - 4a_{1\sigma}a_{2\sigma} = 0$$

$$12a_{0\sigma\sigma}a_4 + 6a_{1\sigma\sigma}a_3 + 2a_{2\sigma\sigma}a_2 - 6a_{1\sigma}a_{3\sigma} - 4a_{2\sigma}^2 = 0.$$

Il peut être préférable de rechercher des solutions particulières telles que :

$$g = f e^{\int \frac{d\sigma}{f^2 \int \frac{d\sigma}{f^2}}}; \qquad u = \sqrt{(\alpha f + \beta g)(\gamma f + \delta g)}\cos S;$$

$$M = \sqrt{(\alpha f + \beta g)(\gamma f + \delta g)}\left[\cos S\left(S + \frac{i}{2}\ln\frac{\alpha f + \beta g}{\gamma f + \delta g}\right) - \sin S\right],$$

où α, β, γ, δ sont des constantes.

4. Pour une valeur constante de t, une solution de (8) fournit une solution de (2 *ter*) et (3 *ter*)

$$\Phi = -M_\sigma; \qquad \Psi = u;$$

et, par superposition intégrale :

$$\Phi = \int_{t_0}^{t_1} M_\sigma F_t \, dt; \qquad \Psi = -\int_{t_0}^{t_1} u F_t \, dt.$$

Une intégration par parties établit l'équivalence avec la solution précédemment établie, mais permet de lever les restrictions relatives à l'uniformité de $F(t)M(\sigma\sigma)$ et au choix d'un contour fermé.

5. La présente Note généralise des résultats d'une Note précédente ([1]), qui se limitait à la loi particulière de compressibilité telle que $f_{\sigma\sigma}/f$ soit une fonction homographique de σ.

HYDRAULIQUE. — *Application de la transformation de Schwartz-Cristoffel à l'étude d'un écoulement souterrain.* Note de M. **Pierre Guevel**, présentée par M. Charles Camichel.

Étude du mouvement plan d'infiltration sous un barrage comportant une ligne de palplanches.

Le barrage, muni d'un parafouille DE, repose sur un terrain perméable homogène limité par un substratum horizontal imperméable (*fig.* 1).

1. Nous appliquons la transformation de Schwartz au contour ABCDEF de la figure (2). La correspondance entre le domaine D du plan $Z = X + iY$ et le demi plan supérieur de la variable t, limité par l'axe réel, est définie par la fonction de transformation

$$Z = \int \frac{t-1}{t\sqrt{(t-a)(t-b)}} \, dt \tag{1}$$

soit

$$Z = \text{Log}\left[2t - (b+a) + 2\sqrt{(t-a)(t-b)}\right] + \frac{1}{\sqrt{ab}} \text{Log}\left[\frac{\sqrt{(t-a)(t-b)} + \sqrt{ab}}{t} - \frac{a+b}{2\sqrt{ab}}\right] + C. \tag{2}$$

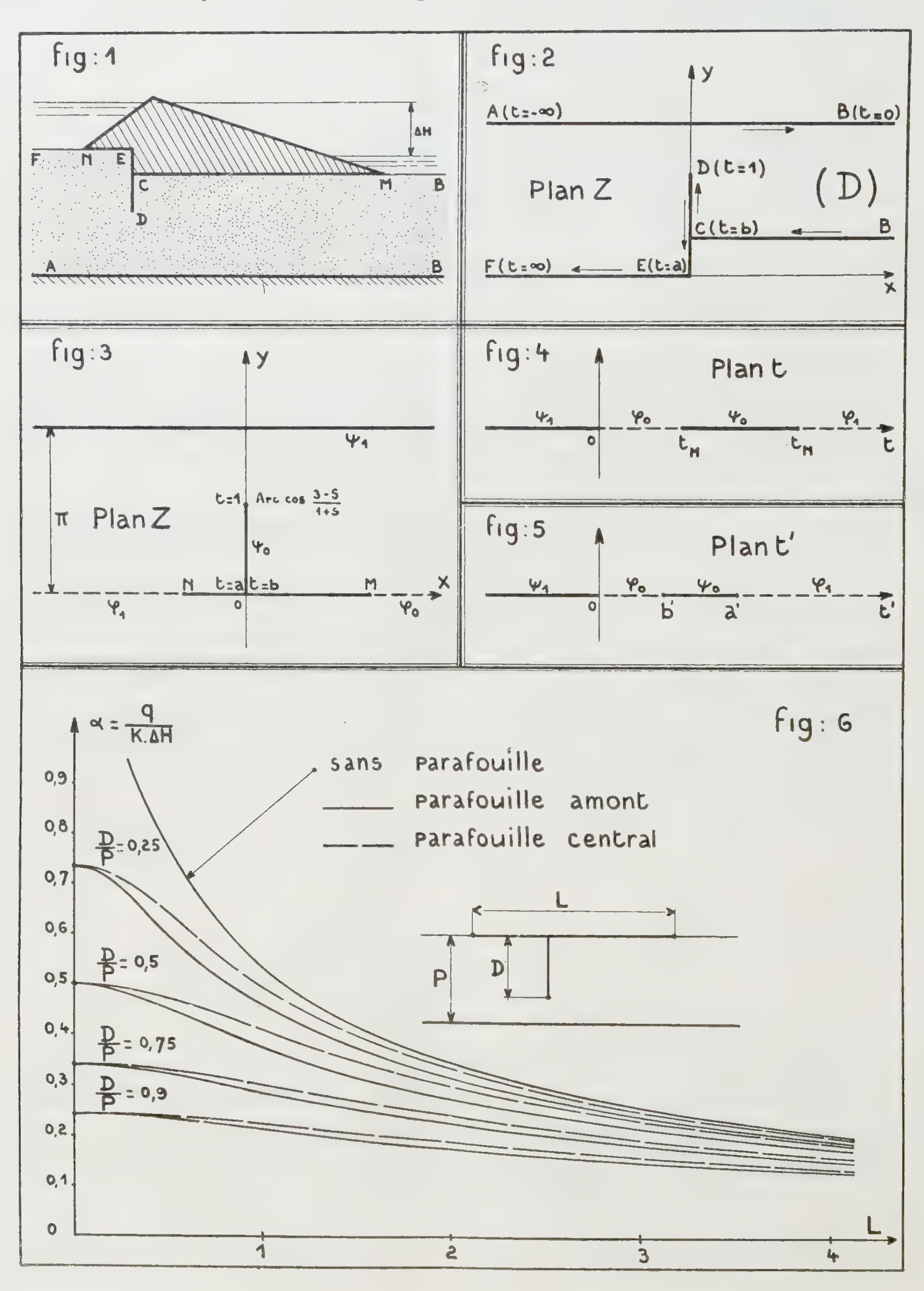
La transformation (2) permet l'étude du cas général correspondant à la figure (1). Nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus en effectuant les calculs dans l'hypothèse où la ligne d'appui du barrage ne comporte pas de décrochement : les points D et F sont alors confondus. On a alors $ab = 1$.

([1]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1419.

En posant $2s = a + b$, la formule (2) devient

(3)
$$(1+s)\,\mathrm{ch}\,Z = t + \frac{1}{t} - (s-1).$$

Pour avoir la profondeur de la palplanche, nous calculons Z pour $t = 1$.



Nous obtenons

(4) $$\cos Y = \frac{3 - s}{1 + s}.$$

Les figures (3) et (4) indiquent les correspondances entre le plan Z et le plan t de certaines lignes équipotentielles et lignes de courant caractérisant l'écoulement.

2. Lorsque la palplanche n'est pas complétée par un radier [MC = 0 et NE = 0 sur la figure (1)] une transformation de la forme (3)

(3') $$(1 + s')\,\mathrm{ch}\,Z' = t' + \frac{1}{t'} - (s' - 1)$$

donne dans le plan t' un profil indiqué sur la figure (5) semblable à celui de la figure (4).

Si nous faisons subir à ce dernier une similitude k telle que

(5) $$k t_M k t_N = 1$$

les profils (4) et (5) coïncident si l'on choisit

(6) $$2s' = k(t_M + t_N)$$

3. Nous avons appliqué la transformation de la forme (3) pour comparer l'écoulement sous un barrage muni d'un parafouille à l'écoulement autour d'une simple palplanche dont les caractéristiques ont été définies dans les travaux de M. Sauvage de Saint Marc ([1]).

L'enfoncement relatif dans la couche perméable de la palplanche du profil de comparaison sera

(7) $$m = \frac{\mathrm{Arc}\cos\dfrac{3 - s'}{1 + s'}}{\pi}.$$

Les abaques de la figure (6) indiquent les variations du coefficient de débit en fonction de la longueur du radier, pour différentes valeurs de l'enfoncement du parafouille, celui-ci étant placé soit à l'amont, soit au centre du barrage.

Le calcul du potentiel en un point du radier se conduit d'une manière analogue et permet la détermination des sous-pressions.

ASTROPHYSIQUE. — *Quelques résultats sur le spectre de la lumière du ciel nocturne.* Note (*) de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Région* 5 000-3 000 Å. — Depuis l'étude publiée en 1947 ([1]) j'ai obtenu un assez grand nombre de spectrographies de cette région du spectre de la

---

([1]) *Houille blanche*, 1947, p. 132.

(*) Séance du 27 juillet 1953.

([1]) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 10, 1947, p. 47 et 141.

lumière du Ciel nocturne. L'emploi de plaques photographiques plus sensibles a permis de réduire la largeur de la fente du spectrographe et quelques détails de structure apparaissent dans les bandes et permettent de préciser les identifications.

D'une manière générale, l'identification des *bandes de Herzberg* de O_2, due à M. J. Dufay ([2]), est confirmée. Leur maximum d'intensité se produit pour $K = 5$ (ou à la rigueur $K = 7$) ([3]). Toutefois la bande 3318 identifiée antérieurement avec la bande 5,6 de ce système a un contour très différent des autres bandes, elle n'appartient donc pas au système; l'identification des quelques bandes faibles situées autour de cette bande dans le diagramme $v' v''$ n'est plus assurée.

L'identification des *bandes de Vegard Kaplan* de N_2 doit être abandonnée. Les contours des deux principales radiations attribuées à ce système 4166 et 4416 Å sont très différents entre eux et ne ressemblent en rien au contour des bandes de Vegard Kaplan observé dans l'aurore polaire ([4]). Le fait que les intensités des bandes provenant d'un même niveau supérieur et aboutissant à des niveaux inférieurs différents ne soient pas proportionnelles dans l'aurore et dans le ciel nocturne, signalé par Pearse avait d'ailleurs jeté un premier doute sur cette identification.

Il semble que les contours des bandes 3263, 3318 et 4416 présentent certaines analogies. Le contour de la bande 3908 est variable et parfois il est tout à fait celui qu'on peut attendre de la bande 0,0 de N_2^+ à 3914 et parfois il ressemble à celui des trois bandes qui viennent d'être citées. L'attribution à N_2^+ de la bande 3908 a été envisagée récemment par M. Dufay et par Meinel (travaux en cours de publication).

Les radiations 3284 et 3424 Å sont particulièrement fines.

La suggestion d'un système γ pouvant être un système inconnu de CO ne peut être retenue comme l'a précisé G. Herzberg ([5]). Le nouveau spectre ${}^1\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de O_2 découvert récemment par Herzberg ([5]) rend compte, comme cet auteur l'a montré, d'un grand nombre de bandes non identifiées du ciel nocturne. Plusieurs radiations attribuées précédemment aux bandes de Vegard Kaplan appartiennent vraisemblablement à ce système ainsi que la radiation 3318.

2. *Région* 6500-5000 Å. — Les spectres obtenus dans cette région n'ont pas encore été discutés en détail, mais il convient de signaler dès maintenant l'observation curieuse suivante :

([2]) *Ann. Géoph.*, 3, 1947, p. 1.

([3]) D'après l'étude de la structure des bandes par G. Herzberg (*Canad. J. Phys.*, 30, 1952, p. 185).

([4]) D. Barbier et D. R. Williams, *J. Geoph. Research*, 55, 1950, p. 401.

([5]) *Canad. J. Phys.*, **31**, 1953, p. 657.

Un spectre obtenu au début de juin 1951 avec 16 h de pose (dont 8 h par ciel couvert) avec un spectrographe à un prisme de flint ouvert à F/0,65 montre une radiation très intense (presque comparable à λ 6363 de [O I]) dont la longueur d'onde est de 6160 Å. Le spectrogramme ne montre par ailleurs aucune autre particularité remarquable. On pourrait penser identifier cette radiation avec le doublet du sodium 6154-6161 mais dans ce cas le doublet 5683-5688 devrait avoir une intensité comparable; or, si l'enregistrement microphotométrique du spectre montre qu'il est possible qu'une radiation se trouve à 5685 Å, son intensité est très faible, la raie se dégageant à peine de la granulation de la plaque (elle est d'ailleurs invisible autrement que sur l'enregistrement et par suite douteuse). Aucun des autres spectres obtenus jusqu'ici ne montre avec certitude la radiation 6160.

La bande (7,1) du spectre de Meinel de OH qui est ordinairement masquée par la forte raie 5577 de [O I] a été photographiée au moyen d'un spectrographe à quatre prismes de flint ouvert à F/2 en 74 h de pose. Elle ne présente aucune particularité remarquable.

Ces observations seront discutées par la suite d'une manière plus complète.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la localisabilité des corpuscules dans les noyaux et les cortèges électroniques des atomes et des molécules.* Note de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par l'étude de la localisabilité des corpuscules d'un système on précise la signification géométrique de la notion de couche dans les noyaux et leur cortège ainsi que la nature de la liaison chimique dans les molécules.

Généralités. — Nous dirons qu'une famille de fonctions f_i de un ou plusieurs points de l'espace (et normées) est localisée avec une précision au moins égale à ε lorsqu'on peut trouver une décomposition de cet espace en domaines (ou loges) V_i ne se recouvrant pas et tels que

$$\int_{V_i} |f_i|^2\, d\tau \geqq 1 - \varepsilon.$$

Admettons que l'on puisse représenter une fonction d'onde associée à un système de corpuscules à l'aide d'une expression du type

$$\Psi(x_1, \omega_1, \tau_1, \ldots, x_n, \omega_n, \tau_n) = \text{dét} f_{\text{A}}(x_1)\sigma_{\text{A}_1}(\omega_1)\zeta_{\text{A}_1}(\tau_1)\ldots f_{\text{N}}(x_n)\sigma_{\text{N}_n}(\omega_n)\zeta_{\text{N}_n}(\tau_n),$$

où les fonctions f_i sont des fonctions localisées avec une précision au moins égale à ε et où les fonctions σ_{ij} et τ_{ij} sont respectivement les fonctions de spin et de spin isotopique.

Nous dirons que la loge V_i présente le caractère $(\pm)(\pm$ ou o) si f_i se trouve associée à un groupe de fonctions σ_{ij} et τ_{ij} non nulles pour la valeur $\pm h/4\pi$ du spin et la valeur $\pm e$ ou o de la charge; nous désignerons par (a, b) le groupe des deux symboles notant un caractère. Il est clair qu'une même loge peut présenter plusieurs caractères distincts.

On démontre alors sans peine que *la probabilité pour que l'on trouve dans une loge de caractères (a, b) un corpuscule et un seul de spin a et de charge b est supérieure ou égale à $(1 - p\varepsilon)$ s'il y a p loges présentant ce même caractère.*

Si ε est très petit, chaque loge du système contiendra *très souvent* autant de corpuscules qu'elle possède de caractères distincts, spin et charge de ces corpuscules étant réglés par ces caractères.

Si l'on admet qu'il en est ainsi pour les noyaux et les cortèges électroniques des atomes et des molécules on voit que :

1° On pourra décomposer l'espace des atomes et des molécules en petits volumes fixes et contenant le plus souvent un électron α, un électron β ou à la fois un électron α et un électron β.

2° On pourra décomposer l'espace des noyaux en petits volumes fixes contenant le plus souvent un proton α, un proton β, un neutron α, un neutron β ou la réunion d'un exemplaire de plusieurs ou même de toutes ces catégories de corpuscules; dans ce dernier cas la loge contiendra tous les éléments d'une particule α.

Cortège des atomes. — Dans le cas du cortège des atomes les fonctions hybrides de Pauling permettent la meilleure représentation de ce type, au moins pour les petits atomes ($\varepsilon =$ quelques pour-cent). Les loges se placent sur des couches concentriques au noyau et partagent souvent l'espace de chaque couche ainsi définie aussi symétriquement que possible. On peut montrer que les limites de ces couches correspondent, en général à des minima de la densité électronique radiale, ce qui justifie l'emploi de cette fonction pour donner une définition de la notion de couche (1).

Cortège des molécules. — Dans le cas des molécules on peut également résoudre le problème en utilisant les orbitales équivalentes de Lennard Jones (2) ou quand elles manquent, les orbitales les plus localisées (3). Les loges qui se plaçent dans les régions de liaison (4) constituent des loges de liaison. Si l'ensemble des loges de liaison voisines de deux noyaux A et B se situent entre ces noyaux, la liaison A B est dite *à n électrons* si le nombre total des électrons de ces loges est le plus souvent égal à *n*. Si certaines loges de liaison s'étendent au voisinage de plus de deux noyaux, elles ne contribuent que *partiellement* à

(1) R. Daudel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 886.
(2) Lennard Jones et Pople, *Proc. Roy. Soc.*, A **202**, 1950, p. 166.
(3) R. Daudel, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1036.
(4) *Voir* (1).

chaque liaison entre chaque paire de noyaux. On obtiendra une excellente *notation* de la molécule en marquant dans chaque loge la position moyenne des électrons α et β. La valeur des plus faibles ε pouvant caractériser chaque loge donne une idée de sa localisation. Le caractère de *localisation* d'une liaison dépend donc des ε associés aux loges constituant cette liaison.

Cas des noyaux. — Dans le cas des noyaux le manque d'informations précises sur les fonctions radiales rend le problème plus difficile. Mais puisque l'on peut utiliser les mêmes fonctions angulaires que dans le cas de l'atome, une partie des conclusions au moins doit être valable. On discutera ce point ultérieurement.

Conclusion. — Le point de vue développé ici n'est pas sans lien avec celui de la configuration la plus probable qui a fait récemment l'objet de nombreuses recherches ([5]). Mais au lieu de tenir compte d'une seule configuration qui bien que la plus probable peut être, dans l'ensemble, de faible importance, on cherche au contraire ici à tenir compte de la majorité des configurations.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Transformations conformes en mécanique ondulatoire.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note on montre que l'utilisation des transformations conformes permet de lier les valeurs propres de certains champs plans, en particulier les valeurs propres de l'oscillateur et de l'atome plans.

L'équation d'onde relative aux fonctions propres pour un point matériel mobile dans un plan fixe Ox, Oy, Ox et Oy axes rectangulaires est, m étant la masse du point

$$(E_1) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E-U(x, y)]\psi=0,$$

le point $M(x, y)$ correspond au point $P(X, Y)$ par la transformation $T(z, Z)$. $z=x+iy=f(Z)$, $Z=X+iY$, $f(Z)$ fonction analytique de Z.

L'équation d'onde (E_1) devient après la transformation

$$(E_2) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\left[\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)^2\right]\psi=0.$$

Nous obtiendrons une équation d'onde si l'expression

$$(E-U)\left[\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)^2\right]$$

([5]) *Voir* R. Daudel et C. Vroelant où l'on trouvera la bibliographie et C. Vroelant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1887 et 2504.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

peut être assimilée à une expression du type $V(X, Y) - h$ c'est-à-dire si $U[(\partial x/\partial X)^2 + (\partial y/\partial X)^2] = h$ (h const.). Or $(\partial x/\partial X)^2 + (\partial y/\partial X)^2 = |f'(Z)|^2$. La transformation s'obtiendra en effectuant la transformation définie par $|f'(Z)| = |h|/\sqrt{|u|}$ ce qui n'est possible que si $\operatorname{Log} U$ est une fonction harmonique de x et y.

Dans ces conditions, si l'on pose $F(X, Y) = |f'(Z)|^2$ l'expression obtenue étant du type $-h + EF(X, Y)$ le problème des valeurs propres relatif à la fonction $F(X, Y)$ pourra, dans certains cas, être ramené au problème correspondant pour la fonction $U(x, y)$.

Un exemple est celui de l'atome plan, c'est-à-dire du système formé par un électron attiré par un proton, l'un et l'autre étant dans un plan fixe, le centre d'attraction étant l'origine des coordonnées.

L'équation est

$$(E_1) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{x^2+y^2}} + \beta\right)\psi = 0 \qquad (\alpha, \beta = \text{const.}).$$

La transformation $z = Z^2$ la transforme en l'équation d'onde de l'oscillateur plan

$$(E_2) \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(4\alpha + 4\beta(X^2+Y^2))\psi = 0,$$

$\alpha = e^2$, e charge électrique du proton, β joue le rôle de l'énergie dans (E_1), dans (E_2) 4α et 4β jouent les rôles de l'énergie et de la constante d'attraction. La transformation $X = \lambda X_1$, $Y = \lambda Y_1$, donne l'équation (E_3)

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial Y_1^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(4\lambda^2\alpha + 4\lambda^4\beta(X_1^2 + Y_1^2))\psi = 0.$$

On peut poser $4\lambda^2\alpha = E_2$ énergie oscillateur plan $4\lambda^4\beta = -K/2$, K constante d'attraction, K positif.

L'élimination de λ donne $E_1 = -8\pi^2 m e^4/n^2 h^2$ (n entier) en supposant connue l'intégration de l'oscillateur plan. L'intégration directe de l'équation (E_1) montre que n doit être impair.

On peut le voir directement (E_2) étant supposée intégrée. On a

$$\Psi(x, y) = \Psi(X, Y) = e^{-\frac{2\pi m\omega}{h}(X^2+Y^2)} H_k(X) H_j(Y), \qquad \omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}},$$

H_k et H_j sont des polynomes de Hermite de degré k et j de même parité que leurs degrés. Or $\Psi(x, y) = \Psi(X, Y) = \Psi(-X, -Y)$ d'où $k + j = 2N$; par suite $n = k + j + 1 = 2N + 1$. On remarque que la transformation ne fournit que les valeurs négatives de l'énergie.

Les résultats obtenus peuvent être généralisés aisément pour des potentiels fonctions monomes uniquement de la distance $r = OM$. Soient

$$u_1(r) = K_1 r^{n_1}, \quad u_2(r) = K_2 r^{n_2}.$$

On peut lier les valeurs propres de l'un et l'autre problème si

$$\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} = -\frac{1}{2}.$$

En tenant compte, s'il y a lieu, des nombres négatifs, on constate qu'entre les énergies E_1 et E_2 existe la relation

$$(E_2)^{\frac{n_1+2}{2}} \times E_1 = \left(\frac{n_2+2}{2}\right)^{n_2} \times K_2 \times (K_1)^{\frac{n_2+2}{2}}$$

Il y a lieu de vérifier que la fonction Ψ correspondant aux énergies E_1 et E_2 est bien définie et de carré sommable dans les deux plans $x\,y$ et XY.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *A propos de l'application à la physique de la méthode des moindres carrés.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Pour appliquer correctement la méthode des moindres carrés à la recherche de la relation entre un phénomène x et un phénomène y, il faut l'appliquer séparément à une loi $x(t)$ et à une loi $y(t)$ exprimées en fonction d'un paramètre.

Nous avons indiqué que si imaginer les grandes théories et concevoir les expériences propres à les asseoir était grande œuvre pour le physicien, l'exécution de ces expériences, malgré sa difficulté possible, restait d'un ordre bien inférieur, car elle n'exigeait que la solution, peut-être méritoire mais enfin purement matérielle, de problèmes seulement techniques; et l'observation quotidienne le confirme bien. L'autre moitié de la physique est au contraire l'interprétation des mesures, puisque c'est elle qui doit permettre les conclusions, conclusions qui nécessairement dépasseront la donnée expérimentale, et dont l'objectivité éventuelle sera tirée des recoupements futurs éloignés qu'elles auront permis, trop inattendus pour être l'effet du hasard; ce qui ne sera possible que si elles ne contiennent que le minimum d'arbitraire. La révolution que nous avons opérée a consisté, non à feindre que les erreurs d'expérience rentraient dans une systématique, mais à les prendre pour ce qu'elles sont, à savoir des accidents désagréables dont il s'agit uniquement de rendre aussi faible que possible l'inévitable influence sur la précision du résultat expérimental cherché, résultat qui, d'ordinaire, est, non une loi, mais une grandeur physique liée à l'un ou à plusieurs des paramètres de cette loi.

Cependant il existe encore des physiciens pour recourir à la méthode des moindres carrés, ne fût-ce qu'en considération de sa relative commodité, et le but de la présente Note, est de diminuer les imperfections de cette procédure.

Il arrive fort bien qu'étudiant un phénomène y en fonction de la circonstance x, on puisse admettre que y a été relevé pour des valeurs exactement imposées x_i, et qu'en conséquence les incertitudes expérimentales entachent

seulement les y_i. On pourrait bien toujours imaginer que les x_i soient parfaitement connus, et reporter leurs incertitudes possibles sur les y_i — et c'est ainsi que nous faisons personnellement — mais alors, ayant troublé l'intervention du hasard, on n'aurait plus le droit d'appliquer la systématique des moindres carrés.

En fait — circonstance bien connue — x et y sont mesurés en général dans des conditions analogues, et la procédure judicieuse pour en tenir compte semble être de les considérer tous deux comme fonction expérimentale d'un paramètre t (le temps par exemple) dont les valeurs successives t_i sont exactement connues, et c'est par élimination de t entre les deux lois $x(t)$ et $y(t)$ que l'on aurait la relation physique cherchée $y(x)$.

Prenons pour exemple le cas où y serait une loi :

$$y = Ax^2 + Bx + C, \tag{1}$$

et où x serait traduit, quant à lui, par une loi du second degré

$$x = at + bt^2 + c. \tag{2}$$

y serait alors donné par une loi du quatrième degré

$$y = \alpha t^4 + \beta t^3 + \gamma t^2 + \delta t + \varepsilon, \tag{3}$$

que l'élimination de x entre (1) et (2) montre devoir prendre la forme

$$y = \alpha t^4 + 2\frac{b}{a}\alpha t^3 + \gamma t^2 + \left(\frac{b}{a}\gamma - \frac{b^3}{a^3}\alpha\right)t + \varepsilon. \tag{4}$$

Ayant donc déterminé au mieux, à la manière classique, la loi (2), par application des moindres carrés aux résultats x, ce qui donne les coefficients a, b, c, on cherche les coefficients inconnus α, γ, ε en appliquant les moindres carrés à la loi (4) mise sous la forme

$$y = \alpha\left(t^4 + \frac{2b}{a}t^3 - \frac{b^3}{a^3}t\right) + \gamma\left(t^2 + \frac{b}{a}t\right) + \varepsilon,$$

où les paramètres inconnus figurent linéairement.

α, γ, ε étant ainsi déterminés à la manière classique, on en déduit les paramètres A, B, C, de la loi cherchée, par les formules

$$A = \frac{\alpha}{a^2}, \qquad B = \frac{\gamma}{a} - \alpha\left(\frac{b^2}{a^3} + \frac{2c}{a^2}\right), \qquad C = \varepsilon + \alpha\left(\frac{c^2}{a^2} + \frac{b^2c}{a^3}\right) - \gamma\frac{c}{a}.$$

On pourrait songer à déterminer directement par les moindres carrés les coefficients α, β, γ, δ, ε de la loi (3) et vérifier qu'ils satisfont très sensiblement aux relations résultant de l'identification des développements (3) et (4). Mais une telle procédure, qui semble plus raisonnable, ne serait pas judicieuse car la détermination d'une loi à cinq paramètres est beaucoup moins précise que celle d'une loi à trois paramètres seulement.

OPTIQUE. — *Un filtre de fréquences spatiales pour l'amélioration du contraste des images optiques.* Note de MM. **André Maréchal** et **Paul Croce**, présentée par M. Jean Cabannes.

Divers auteurs ont montré (¹) que la formation de l'image d'un objet composé d'éléments émettant des vibrations incohérentes se traduit (comme dans le cas simple mais exceptionnel de l'éclairage cohérent) par un filtrage des fréquences spatiales. En appliquant à la loi de répartition des luminances dans l'objet la tranformation de Fourier on remplace cet objet par la somme d'une infinité de répartitions sinusoïdales et l'on trouve que les diverses composantes sont d'autant plus affaiblies à la traversée de l'instrument que leur fréquence est plus élevée, jusqu'à ce qu'on atteigne une fréquence limite à partir de laquelle aucune composante ne peut plus passer. La perception des détails de l'objet serait cependant bien meilleure si la transmission des fréquences était uniforme à l'intérieur de la bande transmise (comme dans le cas de l'éclairage cohérent). Pour obtenir ce résultat on peut observer l'image primaire à travers un filtre correcteur. Il est naturel d'utiliser l'éclairage cohérent dans un montage dont le schéma est donné sur la figure 1 :

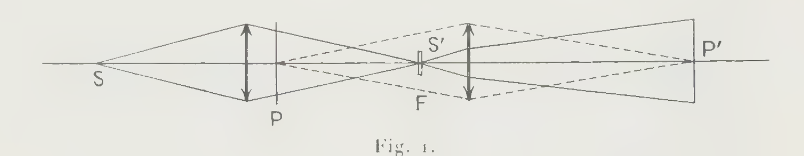


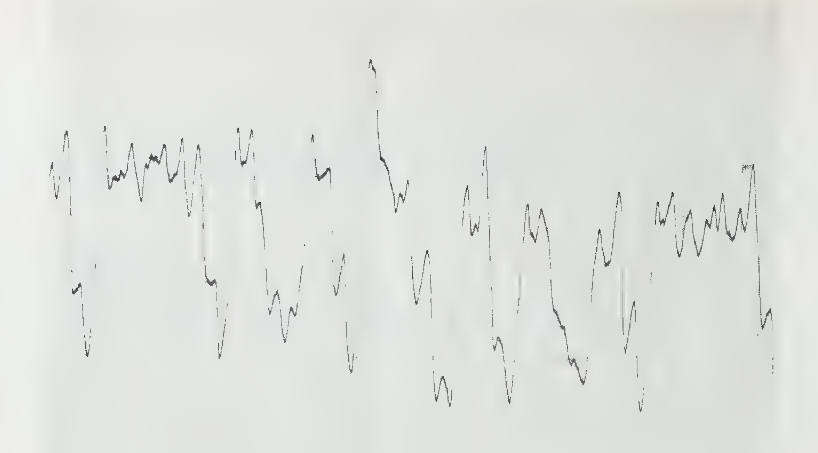
Fig. 1.

La photo P de l'image primaire est éclairée par une petite source monochromatique S', dont l'image est en S''. Dans le plan de S'' se forme le spectre des fréquences spatiales de P et l'on peut y placer un filtre F dont le facteur de transmission sera minimum au centre, puisque le facteur de transmission de l'instrument initial est maximum pour les faibles fréquences. Le calcul complet de ce filtre s'effectue en écrivant que la transmission des fréquences spatiales à travers l'ensemble instrument-filtre est uniforme.

Les figures 2 et 3 montrent un résultat obtenu par cette méthode. Une photographie primaire P a été prise à l'aide d'un objectif diaphragmé par une fente étroite. Deux reproductions de P ont été effectuées dans un cas avec filtre, et dans l'autre sans filtre; les figures 2 et 3 en sont les études au microphotomètre

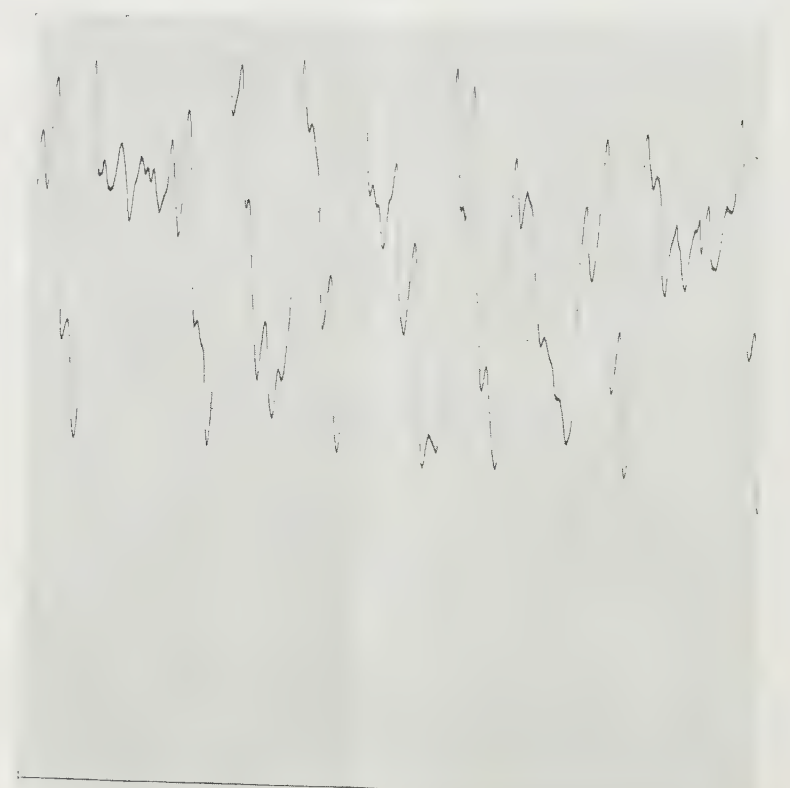
---

(¹) P. M. Duffieux, *L'intégrale de Fourier et ses applications à l'optique*, Besançon, 1946; A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 539; A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et P. Dumontet, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1342; Blanc-Lapierre, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 2, 1952, p. 481.



origine des transparences

Fig. 2.



origine des transparences

Fig. 3.

Challonge montrant une notable augmentation du contraste de l'image (le filtre F était un filtre à une dimension, dont la transparence ne variait que dans la direction horizontale).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le problème de la sélectivité des résines échangeuses d'ions.* Note de Mlle **Irène Kadomtzeff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Depuis longtemps, on a cherché à expliquer les propriétés des résines échangeuses d'ions à partir de leur structure. Il était normal de les comparer tout d'abord aux échangeurs minéraux déjà connus, cristaux et verres. Mais il y a une différence essentielle entre ces deux catégories; aux faibles concentrations, les échangeurs minéraux fixent de préférence les ions monovalents et les échangeurs organiques, résines et charbons sulfonés, les ions polyvalents. Parmi les échangeurs minéraux, les plus rigides, surtout les membranes, perdent parfois la capacité d'échange des ions polyvalents. Ainsi des membranes de beidellite et de bentonite cessent de fixer des ions tri, puis divalents quand on élève la température de leur préparation (1). Chez les résines également, cette propriété s'atténue, puis disparaît quand on diminue suffisamment le nombre des groupements échangeurs (2) ou si l'on augmente fortement le pontage (3). La nature des groupements échangeurs forts ou faibles peut modifier l'affinité de la résine pour deux groupes donnés de cations ou intervertir l'ordre pour deux cations d'un même groupe, mais elle n'apporte pas de modifications à l'ordre général indiqué.

On voit donc que cela provient non pas de la nature du groupe échangeur, mais de la structure globale de l'échangeur et, pour les membranes minérales indiquées, du degré de rigidité. Il en est de même pour les résines synthétiques.

On sait que les résines échangeuses d'ions ne fonctionnent comme telles qu'à un certain degré de gonflement. Si l'on met une résine sèche dans une solution saline on observe, avant l'échange, une certaine période d'hydratation (4). On sait par ailleurs que, dans tout échange, à partir de la forme H^+ la résine gonflée diminue de volume et l'affinité est la plus forte pour la plus grande variation de volume (4). Dans les résines polystyrènes divinylbenzène à faible pontage de 0,5 à 2 %, les zones de diminution de volume sont nettement distinctes pour les différentes valences et l'on n'observe

---

(1) Marshall et Krimbill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, p. 1814; 1948, p. 1297.

(2) Kressman et Kitchener, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1201.

(3) Gregor et Bregman, *J. Coll. Sc.*, 1951, p. 323.

(4) Hale, Packham, Pepper et Reichenberg, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 844; 1952, p. 3129, et articles précédents.

de chevauchement que pour des formations de produits très insolubles ([5]).

Ces considérations permettent de proposer le schéma suivant pour le phénomène d'échange : à l'état sec, une résine, en plus des pontages C—C, contient de nombreuses imbrications dues à ses groupements fortement polaires et cela autant entre les différentes molécules que dans une même molécule géante. L'hydratation et le gonflement rompent une grande partie de ces imbrications et rendent aux liaisons C—C leur mobilité de rotation. La résine passe ainsi de l'état de solide rigide à une forme caoutchouteuse, analogue à un élastomère tendu.

Les études effectuées sur des élastomères polyélectrolytes analogues, surtout d'acides polyacryliques, montrent qu'il y a une forte répulsion entre les groupements ionisés et l'extension est maximum à leur neutralisation par des ions Na^+ ([6]). Mais les élastomères ainsi étudiés, outre la différence des degrés d'ionisation des groupements CO_2H et SO_3H, présentent une différence notable avec les résines. Dans le premier cas on est en présence d'une solution diluée en équilibre avec des fibres et les ions Na sont assez éloignés pour obtenir un équilibre global entre les fibres et le milieu environnant. A l'intérieur d'une résine, les ions échangés ne peuvent être très éloignés à cause de l'exiguïté du milieu où ils peuvent se déplacer et qui est tout au plus de quelques dizaines d'angströms pour la partie intermoléculaire et de 6 à 15 Å à l'intérieur d'une molécule. A cette échelle on peut, pour une portion de chaîne entre deux pontages, parler d'un équilibre microscopique d'ions à ions, analogue à celui existant dans un cristal ou plutôt dans un verre, mais avec un réseau à liaisons plus souples. Il y a alors des effets d'attraction et de répulsion qui déforment la chaîne de façon différente selon l'ion fixé. Le nombre de molécules d'eau est également restreint et les effets de contraction ou de dilatation le font varier. Un ion polyvalent provoque un rapprochement donné des groupes échangeurs, ce qui n'est possible que si les groupes ne sont pas trop éloignés et si un pontage trop élevé ne le gêne pas. Cela correspond à une compression de l'élastomère. L'introduction d'ions très insolubles donne lieu à une forte diminution de l'hydratation interne de la résine et correspond à un relachement de tension. Ces deux phénomènes, compression et diminution de tension, peuvent contribuer à produire de nouvelles imbrications, parfois très solides. L'élution ultérieure ne parvient pas toujours à les supprimer, ou cela nécessite une concentration telle qu'après leur rupture, il y a une

---

([5]) CALMON, *Anal. Chem.*, 1953, p. 490.

([6]) KUHN, MARGITAY, KATCHALSKY, EISENBERG et KÜNGLE, *Nature*, **165**, 1950, p. 514; *J. Polym. Sc.*, 5, 1950, p. 283 et al.; HERMANS et OVERBECK, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 57, 1948, p. 154.

variation brusque de l'état général des chaînes ce qui supprime l'effet de la sélectivité.

Parmi les résines cationiques sulfonées les plus utilisées, à squelette phénol aldéhyde et divinyl benzène-polystyrène, on observe plus souvent ces effets de rétention d'ions, puis d'élution non sélectifs chez ces dernières. Et ce sont les résines qui ont le squelette le plus flexible qui, à la fixation, présentaient le plus de différence d'affinité pour les deux ions polyvalents. On voit donc que cette flexibilité du réseau, favorable à la fixation, peut parfois présenter des inconvénients. C'est pourquoi, pour obtenir des résines synthétiques sélectives, il est nécessaire de mieux connaître les interactions entre les effets mécaniques et les charges électriques. Celà nous conduit à étudier l'échange ionique des résines en fonction de la nature du squelette carboné et doit permettre de fabriquer des résines où la forme de ce squelette ne joue pas le rôle de simple support des groupes actifs, mais contribue également par ses modifications à augmenter la sélectivité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments électriques de quelques composés organiques séléniés.* Note de MM. **Luigi Chierici, Henri Lumbroso** et **Riccardo Passerini**, transmise par M. Paul Pascal.

L'analyse des moments dipolaires de quelques composés aliphatiques et aromatiques séléniés indique que dans les molécules de sélénoanisol et de sélénophénétol le taux de conjugaison du doublet non partagé $4(p_z)^2$ de l'atome de sélénium avec le système d'électrons π du cycle benzénique est faible. Dans les molécules d'anisol, de thioanisol et de sélénoanisol, l'effet mésomère du substituant décroît dans l'ordre $OCH_3 > -SCH_3 > -SeCH_3$.

Nous avons déterminé, en solution benzénique à 20°, les moments électriques d'une série de dérivés séléniés. On a pris pour valeur du terme $P_E + P_A$ la valeur de la réfraction moléculaire expérimentale pour la raie D du sodium. L'erreur absolue sur les moments est $\pm 0,02$ D (1 debye = 1 D = 10^{-18} c. g. s. e. s.). Les résultats sont inscrits dans le tableau ci-dessous.

Composé.	Formule.	μ(D).
Séléniure de méthyle	$(CH_3)_2Se$	1,32
Séléniure d'éthyle	$(C_2H_5)_2Se$	1,52 (*)
Sélénophénol	C_6H_5SeH	1,08
p-sélénocrésol	*p*-$CH_3C_6H_4SeH$	1,45
Sélénoanisol	$C_6H_5SeCH_3$	1,31
p-méthylsélénoanisol	*p*-$CH_3C_6H_4SeCH_3$	1,46
Sélénophénétol	$C_6H_5SeC_2H_5$	1,50
p-méthylsélénophénétol	*p*-$CH_3C_6H_4SeC_2H_5$	1,64

(*) Cette mesure a été effectuée à 25°.

Le *p*-méthylsélénoanisol et le *p*-méthylsélénophénétol, non décrits dans la

bibliographie, ont été préparés respectivement par méthylation et éthylation du *p*-sélénocrésol [*cf.* (1)].

Interprétation des moments électriques. — Nous appellerons « moment π » d'une molécule, telle que le sélénoanisol, le moment total dérivant des effets polaires du substituant (CH_3Se—) dans le système d'électrons π du cycle benzénique. Les effets polaires considérés sont au nombre de deux : *a.* l'effet inductif du substituant qui résulte de la modification de l'électronégativité du carbone aromatique consécutive à la substitution; il se traduit, pour les substituants plus électronégatifs que l'hydrogène (tels que les hétéroatomes substituants O, S et Se, d'après l'échelle d'électronégativité de Pauling), par l'apparition de charges π positives sur les carbones ortho et para du cycle benzénique et d'une charge π négative sur le carbone substitué (carbone 1); *b.* l'effet mésomère qui, pour les substituants répulsifs (tels que CH_3O—, CH_3S— et CH_3Se—), résulte de la conjugaison du doublet non partagé $n(p_z)^2$ de l'hétéroatome du substituant avec les électrons π du phényle; il se traduit, principalement, par une migration partielle du doublet, par l'apparition d'une charge π positive sur l'hétéroatome et de charges π négatives sur les sommets ortho et para du cycle benzénique. A ces effets correspondent le moment induit et le moment mésomère.

On obtient une valeur approchée des moments π du sélénoanisol et du sélénophénétol en faisant la différence géométrique entre le moment de ces molécules et le moment du séléniure d'éthyle [*cf.* (2)]. La direction des moments de ces deux molécules est fixée par l'angle que font ces moments avec l'axe 1,4 du noyau benzénique, soit respectivement 71°,5 et 72°,5 pour le sélénoanisol et le sélénophénétol. [Ces angles ont été obtenus à partir des moments du sélénoanisol, du sélénophénétol, de leurs dérivés méthylés en para et du toluène (0,35 D).] L'angle CSeC dans le séléniure d'éthyle a été pris égal à 110°. Les valeurs des moments π sont respectivement pour le sélénoanisol et le sélénophénétol : 0,4 et $0{,}4_5$ D. Pour l'anisol et le thioanisol, nous avons proposé pour valeurs des moments π, 0,9 et 0,5 D (2), (3). L'incertitude sur ces moments π est de ± 0,1 D environ. Le moment mésomère de l'anisol atteint 1,5 D (3), et, par conséquent, son moment induit est de —0,6 D. Comme l'ordre des moments induits par les substituants CH_3O—, CH_3S—, CH_3Se— est O > S > Se (l'électronégativité de l'hétéroatome diminuant quand on passe de l'oxygène au sélénium) l'ordre des moments mésomères dans la série anisol, thioanisol et sélénoanisol est le même que celui des moments π, les inégalités étant d'ailleurs accentuées. Cet ordre est

---

(1) M. Nardelli et L. Chierici, *Ann. Chim. Ital.*, 42, 1952, p. 111.

(2) H. Lumbroso et Ch. Marschalk, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 385; H. Lumbroso, *Ibid.*, 49, 1952, p. 394 et 645; H. Lumbroso, *Cahiers de Physique*, 42, 1953, p. 25.

(3) H. Lumbroso et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).

donc $O > S \geq Se$. Si l'on admet, comme l'indiquent les diagrammes moléculaires des dérivés substitués du benzène ([4]), que la longueur du dipole de transfert correspondant au moment mésomère est à peu près la même dans les composés de cette série [cette longueur est sensiblement $(1,4 + l_{(C-X)})$ Å], nos résultats montrent que l'effet mésomère du substituant décroît dans l'ordre $CH_3O— > CH_3S— \geq CH_3Se—$ [*cf.* ([2])]. La petite valeur du moment mésomère du sélénoanisol et du sélénophénétol, estimée à 0,5-0,6 D au plus, indique par ailleurs que l'effet mésomère des groupements $CH_3Se—$ et $C_2H_5Se—$ dans le cycle benzénique est faible.

Baker et Barrett ([5]) par une voie différente, ont proposé pour l'effet mésomère des substituants $CH_3O—$, $CH_3S—$ et CH_3Se, un ordre identique à celui déduit de l'étude des moments électriques.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique des réactions d'échanges isotopiques entre l'iodure de sodium et les orthoiodophénol, orthoiodotoluène, paraiodotoluène et métaiodotoluène.* Note (*) de MM. **Serge May**, **Bernard Giraudel** et **Jacques Regnault**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'échange isotopique de I^{-*} et de l'orthoiodophénol est d'ordre 2 total et son énergie d'activation de 23,6 kcal/mol dans l'acétonitrile comme solvant. Pour les ortho, para et métaiodotoluènes l'échange avec I^{-*} est d'ordre 1 par rapport à l'iodure aromatique, dans le 2-octanol comme solvant et d'ordre 0 par rapport à l'iodure minéral. Les énergies d'activation respectives sont déterminées également.

1. *Échange* I^{-*} *et orthoiodophénol dans l'acétonitrile.* — Le radioisotope employé est l'iode 131 de période 8 jours. La technique de cet échange est la même que celle décrite pour un travail analogue ([1]). Nous ne donnerons ici que les résultats expérimentaux.

Tableau I.

Température (°C).	$10^4 k$ (l.mol^{-1}.s^{-1}).	Température (°C).	Concentration [I* Na] (mmol/l).	Concentration *o*-iodotoluène (mmol/l).	$10^4 k$ (l.mol^{-1}.s^{-1}).		$10^4 k$ (s^{-1}).
140.....	6,25	150.....	10,55	20,25	8,60	13,76	0,0875
150.....	13,76	150.....	21,10	20,25	12,27		0,2570
162.....	30	150.....	52,80	20,25	13,90		0,6230
172.....	57,3	150.....	105,50	20,25	19,60		1,490

([4]) C. Sandorfy, *Ibid.*, 16, 1949, p. 615.

([5]) J. W. Baker, G. F. C. Barrett et W. T. Tweed, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2831.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

([1]) S. May et B. Giraudel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 325.

Les expériences à 150° montrent clairement que ce sont les constantes calculées pour un processus d'ordre total 2 qui sont les meilleures.

En portant le log$k$ (bimoléculaire) en fonction de $1/T$, on obtient une droite (*fig.* 1) dont la pente donne une énergie d'activation de 23 600 cal/mol. Nous signalerons que l'échange I^{-*} et paraiodophénol dans l'acétonitrile comme solvant donnait également un ordre total 2 et une énergie d'activation de 23 300 cal/mol.

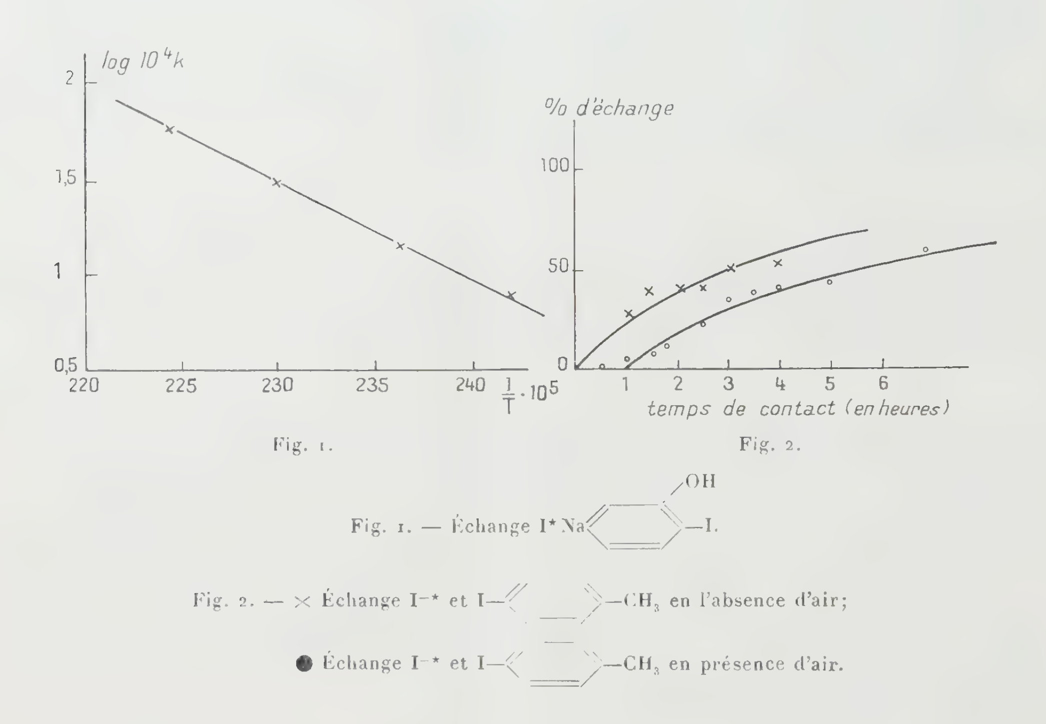


Fig. 1.   Fig. 2.

Fig. 1. — Échange I* Na — OH —I.

Fig. 2. — × Échange I^{-*} et I— —CH_3 en l'absence d'air;

● Échange I^{-*} et I— —CH_3 en présence d'air.

2. *Échange* I^{-*} *et mono-iodotoluènes dans le 2-octanol.* — Les premières études d'échanges entre le paraiodotoluène et l'iodure de sodium en solution dans le 2-octanol montraient (²) que si cet échange était réalisé dans des autoclaves en acier inoxydable, il y avait une certaine période d'induction de l'échange. Le même phénomène se produisait si l'échange était réalisé en ampoules de pyrex scellées (*fig.* 2). Nous avons pensé que cette période d'induction pourrait être due à la présence de l'air existant à la fois à l'état dissous dans le mélange réactionnel et à l'état gazeux au-dessus du mélange dans le récipient.

Nous avons repris des études systématiques en éliminant l'air des mélanges réactionnels par dégazage sous vide. Les résultats montrent que l'absence d'air dans le mélange supprime la période d'induction de l'échange (*fig.* 2).

(²) S. May, A. Fava et B. Giraudel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 286.

Tous les résultats concernant les échanges I^{-*} et mono-iodotoluènes sont réalisés en ampoule de pyrex scellées, les solutions étant soigneusement dégazées. Le solvant est le 2-octanol.

En portant respectivement pour chaque échange $\log k$ en fonction de $1/T$ à différentes températures, on obtient les énergies d'activation suivantes, qui ne sont que des ordres de grandeur :

Échange I^{-*}........... I—⟨ ⟩—CH_3 (28 kcal/mol)

Échange I^{-*}........... ⟨ ⟩—CH_3, I (38 kcal/mol)

Échange I^{-*}........... I, ⟨ ⟩—CH_3 (25 kcal/mol)

Le tableau II montre que ce sont les constantes d'ordre 1 par rapport à l'iodure organique et d'ordre zéro par rapport à I^-, qui semblent les meilleures.

TABLEAU II.

Température (°C).	Concentration de I*Na (mmol/l).	Concentration de ArI (mmol/l).	$10^4 k$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$) (ordre total 2).	$10^4 k$ (s^{-1}) (ordre total 1).	Nature de l'échange.
239	41,3	97,8	3,64	0,150	I^{-*} et *p*-iodotoluène
239	20,65	97,8	6,30	0,130	
239	103,3	97,8	1,46	0,151	
244,5	147,5	38,4	2,1	0,3095	I^{-*} et orthoiodotoluène
244,5	42,5	36,9	10,13	0,4310	
244,5	73,7	38,4	3,64	0,2690	
240	166,3	39,4	0,2265	0,03765	I^{-*} et *m*-iodotoluène
240*	41,6	39,4	1,8170	0,07550	
240	83,2	39,4	0,600	0,04992	

Conclusion. — Jusqu'à présent, on doit remarquer que dans toutes les études cinétiques d'échanges isotopiques en série aromatique on rencontre, en employant le 2-octanol comme solvant, uniquement un ordre 1 par rapport à l'iodure aromatique et un ordre zéro par rapport à I^-. Dans l'acétonitrile comme solvant les ordres des mêmes réactions d'échanges sont tantôt 2 (ordre 1 pour chaque constituant) tantôt 1 comme précédemment, suivant la nature de l'iodure aromatique.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la notion de couche électronique d'un atome.* Note (*) de Mlle **Hélène Brion** et Mme **Simone Odiot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La définition usuelle de la notion de couche en Mécanique ondulatoire n'est pas applicable à une fonction d'onde rigoureuse. On étudie ici deux définitions possibles de cette même notion qui puissent s'appliquer à une telle fonction.

On a suggéré deux définitions possibles de la notion de couche applicables à une fonction d'onde rigoureuse.

I. La première définit les couches comme les régions de l'espace comprises entre les minima de la courbe de densité électronique ([1]), fonction qui donne la densité de probabilité de trouver un électron sur une sphère de rayon r :

$$D(r) = 4\pi r^2 n \int \psi^* \psi \, d\tau_1 \ldots d\tau_{n-1},$$

n étant le nombre d'électrons et ψ étant supposée normée et à symétrie sphérique.

Cette définition a été appliquée à l'atome d'Hélium dans son premier état excité (orthohélium). La fonction d'onde utilisée a été la fonction d'Hylleraas ([2])

$$\psi = s e^{-z's} \operatorname{sh} ct, \qquad \text{avec} \quad s = \frac{r_1 + r_2}{a_0} \qquad \text{et} \qquad t = \frac{r_1 - r_2}{a_0},$$

r_1 et r_2 étant les distances respectives des deux électrons au noyau, c et z' des paramètres déterminés par Hylleraas.

Cette fonction est très satisfaisante, car d'une part elle donne une très bonne approximation de l'énergie de l'atome ($-4,3420\,R_{He}hc$ alors que la valeur expérimentale est : $-4,3504\,R_{He}hc$) d'autre part, n'étant pas construite sur un déterminant de fonctions monoélectroniques, elle n'introduit pas *a priori* la notion de couche classique. La courbe $D(r)$ présente un minimum pour la valeur $r = 1,9\,a_0$ encadré par deux maxima.

D'après la définition précitée, on doit considérer comme couche K le volume intérieur à la sphère centrée sur le noyau et de rayon égal à la distance qui sépare l'origine du minimum. Or, en intégrant la fonction $D(r)$, on trouve qu'il y a en moyenne dans cette région environ un électron (exactement 1,03). Il reste en conséquence dans la région assignée à la couche L (c'est-à-dire l'espace compris entre la sphère K et l'infini), également environ 1 électron (0,97). Du point de vue du découpage de la charge en parties entières, cette définition est donc satisfaisante.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) R. Daudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 886.

([2]) *Z. Phys.*, 54, 1929, p. 347.

L'application de cette définition a été faite à l'atome de lithium dans son état fondamental, et elle est en cours pour un certain nombre d'atomes plus lourds; de ce même point de vue, les résultats s'avèrent satisfaisants.

2. Dans une seconde voie, on peut associer à la notion de couches la notion de configuration électronique la plus probable ([3]), c'est-à-dire l'ensemble des positions et des spins des électrons qui donne sa plus grande valeur à la fonction d'onde, qui caractérise l'état du système. En effet, dans cette configuration, les électrons se situent dans le cas des atomes à symétrie sphérique, sur différentes sphères que l'on peut associer à différentes couches.

On peut chercher à associer à ces couches une certaine épaisseur en définissant pour chacune d'elles les distances moyennes (vers l'intérieur et vers l'extérieur) de l'électron le plus proche de chacune de ces sphères.

Dans le cas de l'orthohélium, la configuration qui rend maximum maximorum la fonction d'Hylleraas est celle pour laquelle un électron est dans le noyau, et l'autre sur une sphère de rayon $2{,}04\, a_0$.

L'épaisseur associée à la couche K est alors la distance moyenne au noyau de l'électron le plus proche du noyau :

$$\frac{\int_0^\infty r_1\, d\tau_1 \int_{r_1}^\infty \psi^*\psi\, d\tau_2}{\int_0^\infty d\tau_1 \int_{r_1}^\infty \psi^*\psi\, d\tau_2},$$

et l'épaisseur associée à la couche L est la somme des distances moyennes de l'électron le plus proche de la sphère de rayon $2{,}04\, a_0$ vers l'intérieur et vers l'extérieur. On trouve pour la couche K une sphère centrée au noyau de rayon $0{,}725\, a_0$, et pour la couche L une couronne sphérique comprise entre une sphère de rayon $0{,}82\, a_0$ et une autre de rayon $2{,}92\, a_0$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses asymétriques par réaction des organomagnésiens sur l'oxalate mixte d'éthyle et de l-menthyle.* Note (*) de MM. **Gustave Vavon** †, **Georges Quesnel** et **Yves Runavot**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action successive des magnésiens du bromure d'éthyle et du bromobenzène sur l'oxalate mixte d'éthyle et de *l*-menthyle donne un acide phényléthylglycolique actif, droit ou gauche suivant l'ordre d'introduction des réactifs de Grignard.

M. le Professeur Vavon et ses collaborateurs ont depuis de longues années fait des recherches sur la synthèse asymétrique par induction chi-

([3]) C. Vroelant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1666 et 1887.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

mique. Nous publions ici les derniers résultats des travaux dirigés par notre regretté Maître.

Mc Kenzie et ses collaborateurs [1] ont réalisé la synthèse asymétrique de l'acide phényléthylglycolique par action de magnésiens d'halogénures d'éthyle sur les phénylglyoxylates d'alcools actifs; dans les meilleurs cas, les taux de synthèse asymétrique sont de l'ordre de 14 %. Ces travaux ont été repris par Prelog [2] qui donne une règle permettant de prévoir le diastéréo-isomère prédominant.

Nous avons réalisé des synthèses asymétriques de ce même acide avec des taux de 38 % pour l'acide gauche; dans le cas de l'acide droit, nous n'avons pu dépasser jusqu'ici le rendement de 30 % en synthèse asymétrique.

Préparation de l'oxalate d'éthyle et de l-menthyle. — On fait réagir une molécule de *l*-menthol sur une molécule d'oxalate diéthylique en présence d'un catalyseur acide. L'alcool éthylique formé est chassé au fur et à mesure de sa formation. L'oxalate d'éthyle et de menthyle, liquide incolore, distille à : 155-158° sous 10 mm $[\alpha]_{578}$ — 71°,1 (benzène, C = 5).

Ce même ester a été préparé à partir de l'oxalate dimenthylique par transestérification à l'aide de l'alcool éthylique en présence des mêmes catalyseurs, ainsi que par action du menthol sur le chlorure d'éthyloxalyle.

Acide phényléthylglycolique actif. — Sur une molécule d'oxalate d'éthyle et de *l*-menthyle en solution benzénique, on fait tomber goutte à goutte une première molécule de magnésien R_1MgBr en solution éthérée, la température étant maintenue à 0°. Lorsque cette introduction est terminée, on ajoute une molécule d'un deuxième magnésien R_2MgBr.

On porte à ébullition pendant une heure. Après hydrolyse du mélange réactionnel, on saponifie par la potasse alcoolique en excès, à l'ébullition, pendant une heure; de la sorte, la saponification est totale. Le sel de potassium ainsi formé est repris par l'eau, et le menthol extrait plusieurs fois à l'éther et au benzène; de cette façon, tout le menthol est éliminé de la solution aqueuse. Le sel de potassium est acidifié par l'acide sulfurique normal. L'acide phényléthylglycolique est extrait à l'éther; il est purifié par extraction fractionnée avec de la soude N/2. Ce fractionnement ne donne lieu à aucun dédoublement. On contrôle le pouvoir rotatoire du sel de sodium. Du sel, on passe de nouveau à l'acide qui cristallise. Les résultats de ces opérations sont donnés dans le tableau ci-contre :

---

(1) Mc Kenzie, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1904, p. 1249 et **89**, 1906, p. 365; Mc Kenzie et Muller, *J. Chem. Soc.*, **95**, 1909, p. 544; Mc Kenzie et Mitchell, *Biochem. Z.*, **208**, 1929, p. 471.

(2) Prelog, *Helv. Chim. Act.*, 1953, p. 308.

R_1.	R_2.	$[\alpha]_{578}$ acide (3).	$[\alpha]_{578}$ sel Na.	Taux (%).	% *l*.	% *d*.
Phényl	Éthyl	—13°,4	—15°,2	38	69	31
Éthyl	Phényl	+10°,6	+12°,1	30	35	65

Ce tableau montre que l'acide glycolique change de signe lorsque l'on inverse l'ordre d'introduction des magnésiens. En faisant agir d'abord le magnésien du bromobenzène, puis celui du bromure d'éthyle, on obtient un acide phényléthylglycolique lévogyre; en faisant agir le magnésien du bromure d'éthyle en premier, on obtient un acide dextrogyre. Dans les deux cas, les taux de synthèse asymétrique obtenus sont nettement supérieurs à ceux obtenus en prenant les phénylglyoxylates comme produits de départ.

Par ailleurs, nous avons pu réaliser d'autres synthèses asymétriques à partir de différents oxalates actifs, mixtes ou symétriques, et avec d'autres couples de magnésiens.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode cinétique de détermination spectrophotométrique du degré d'hydratation des aldéhydes.* Note de MM. **Claude Bloch** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'établissement de l'équilibre d'hydratation de divers aldéhydes aliphatiques a été étudié en fonction du temps en solution eau-dioxane à 50 % ; l'extrapolation, au temps O, de la droite Log $(\varepsilon - \varepsilon_{\text{équilibre}})$/temps permet de déterminer dans ce milieu le coefficient d'extinction exact de l'aldéhyde non hydraté et de calculer ainsi le pourcentage d'aldéhyde libre à l'équilibre. Le degré d'hydratation diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et avec sa ramification.

Dans une précédente Note (1) nous avions indiqué l'imprécision de la détermination statique par spectrophotométrie du degré d'hydratation des aldéhydes, imprécision due à la nécessité de déterminer le coefficient d'extinction maximum réel de l'aldéhyde non hydraté par comparaison avec celui d'une cétone voisine choisie plus ou moins arbitrairement. Poursuivant nos observations sur l'hydratation des aldéhydes, nous avons constaté qu'il était possible de suivre à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman l'évolution en fonction du temps du coefficient d'extinction au maximum de la bande d'absorption du groupement carbonyle pendant l'établissement de l'équilibre d'hydratation.

Soit l'équilibre d'hydratation d'un aldéhyde

$$RCHO + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RCH(OH)_2,$$

(3) Le pouvoir rotatoire de l'acide phényléthylglycolique optiquement pur est $[\alpha]_{578} \pm 34°,5$.

(1) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1364.

où k_1 et k_2 sont les coefficients de vitesse respectifs des réactions d'hydratation et de déshydratation. Soit ε, le coefficient d'extinction apparent au maximum de la bande caractéristique du groupement carbonyle à un instant donné, coefficient proportionnel à la concentration de l'aldéhyde libre; soient $\varepsilon_{\text{équil}}$, ce coefficient d'extinction à l'équilibre, et ε_0, le coefficient d'extinction au temps o, c'est-à-dire le coefficient d'extinction réel de l'aldéhyde non hydraté (dans le mélange de solvants utilisé). La variation de ε en fonction du temps est donnée par l'équation

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_1\varepsilon + k_2(\varepsilon_0 - \varepsilon) = -(k_1 + k_2)\varepsilon + k_2\varepsilon_0.$$

La relation entre les coefficients d'extinction à l'équilibre est donnée par l'équation

$$k_1\varepsilon_{\text{équil}} = k_2(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{équil}}).$$

De ces deux équations on tire

$$\text{Log}(\varepsilon - \varepsilon_{\text{équil}}) = -(k_1 + k_2)t + \text{Log}(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{équil}}).$$

Si on porte sur un graphique Log$(\varepsilon - \varepsilon_{\text{équil}})$ en fonction du temps, on obtient une droite de pente $(k_1 + k_2)$ que l'on peut extrapoler au temps O; on peut ainsi déterminer de façon précise ε_0, détermination qui soulevait des difficultés dans les autres méthodes (statiques) d'étude de l'hydratation des aldéhydes. Connaissant $\varepsilon_{\text{équil}}$ et ε_0, on calcule le pourcentage d'aldéhyde libre à l'équilibre $(= \varepsilon_{\text{équil}}/\varepsilon_0)$.

Nos mesures ont porté sur cinq aldéhydes aliphatiques normaux, l'éthanal, le propanal, le butanal, l'hexanal et l'heptanal, et sur trois aldéhydes aliphatiques ramifiés, le méthyl-2 propanal, l'éthyl-2 butanal et l'éthyl-2 hexanal; nous avons toujours opéré, sur des solutions à environ 0,04 mol/g par litre dans un mélange à volumes égaux d'eau distillée et de dioxane, en maintenant par thermostat la température constante à $20 \pm 1°$ C. Sauf pour les deux derniers aldéhydes ramifiés dont le degré d'hydratation est trop faible, nous donnons dans le tableau ci-dessous l'ensemble des résultats moyens, ainsi que les erreurs absolues moyennes.

Aldéhyde.	Nombre d'essais.	$\varepsilon_{\text{équil}}$.	ε_0.	% aldéhyde libre à l'équilibre.	$(k_1+k_2)10^2$ (min^{-1}).
Éthanal..........	5	$10,47 \pm 0,14$	$16,52 \pm 0,21$	$63,4 \pm 1,6$	$15,5 \pm 8,2$
Propanal.........	4	$12,12 \pm 0,19$	$17,10 \pm 0,53$	$70,9 \pm 1,1$	$11,4 \pm 2,3$
n-butanal........	4	$16,22 \pm 0,42$	$22,11 \pm 0,53$	$73,4 \pm 1,6$	$18,2 \pm 6,3$
n-hexanal........	4	$16,91 \pm 0,35$	$22,30 \pm 0,46$	$75,85 \pm 0,4$	$7,35 \pm 0,5$
n-heptanal.......	3	$17,80 \pm 0,17$	$22,78 \pm 0,36$	$78,2 \pm 0,9$	$9,75 \pm 1,9$
Méthyl-2 propanal.	5	$15,92 \pm 0,17$	$20,43 \pm 0,26$	$77,95 \pm 0,4$	$11,0 \pm 2,8$

Nota. — L'éthyl-2 butanal et l'éthyl-2 hexanal ont des $\varepsilon_{\text{équil}}$ assez élevés, de l'ordre de 25 et de 28; quant aux ε_0, ils diffèrent trop peu des $\varepsilon_{\text{équil}}$ pour se prêter à une détermination valable.

Nous avons obtenu, lors de trois à cinq essais, de bonnes valeurs reproductibles pour $\varepsilon_{\text{équil}}$, ε_0 et le pourcentage d'aldéhyde libre à l'équilibre, avec des divergences de 0,5 à 3,1 %. Au contraire, les valeurs de (k_1+k_2) varient considérablement d'un essai à l'autre.

La non reproductibilité des coefficients de vitesse peut être attribuée à des modifications de pH dues à une oxydation partielle, même extrêmement faible, de l'aldéhyde en acide. On constate en effet que (k_1+k_2) croît ou décroît assez régulièrement lors d'essais échelonnés dans le temps après la purification d'un échantillon d'aldéhyde. Nous avons travaillé sur des échantillons d'aldéhyde fraîchement purifiés (par distillation en atmosphère d'azote), mais même ainsi les variations de (k_1+k_2) sont incontrôlables. Nous avons alors fait des essais en milieux tamponnés, de forces ioniques variables, mais, ainsi que l'avait déjà constaté Bell [2], la réaction d'hydratation des aldéhydes est catalysée non seulement par lés ions H^+ et HO^-, mais également par les cations et les anions du tampon; aussi l'établissement de l'équilibre d'hydratation a-t-il toujours été trop rapide pour permettre d'en suivre l'évolution par spectrophotométrie.

Cette variabilité des valeurs de (k_1+k_2) nous a donc empêché de faire une étude cinétique complète de la réaction d'hydratation des aldéhydes (détermination de k_1, de k_2 et de l'énergie d'activation de la réaction, comparaison de la réactivité des divers aldéhydes avec l'eau, etc.).

C'est cependant l'étude cinétique seule qui a permis d'obtenir des valeurs sûres pour le degré d'hydratation des aldéhydes. Les résultats obtenus confirment que ce dernier diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée et avec sa ramification.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques dérivés de la série des naphtacènes diphénylés en dia et triphénylés.* Note (*) de M. **Bernard Rütimeyer**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Procédé pour passer de la série monophénylnaphtacénique aux diphényl-dia et triphénylnaphtacènes, par phénylation d'une phénylnaphtacènequinonimine. On décrit quelques dérivés naphtacénoniques intermédiaires.

Ayant obtenu la monoimine de la phénylnaphtacènequinone, II [1], j'ai supposé qu'elle pourrait permettre de passer par phénylation à certains dérivés de la série du diphénylnaphtacène-dia, X, la fonction imine échappant à l'action phénylante. C'est effectivement ce que jai constaté, et la preuve en a été faite en isolant l'hydrocarbure, X, lui-même.

(2) R. P. Bell et W. C. E. Higginson, *Proc. Roy. Soc.*, A, **197**, 1949, p. 141; R. P. Bell et B. de B. Darwent, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, p. 34.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

(1) Ch. Dufraisse, A. Etienne et B. Rütimeyer, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 642.

a. L'action du phényllithium sur l'imino-9 céto-10 dihydro-9.10 phényl-12 naphtacène, II, conduit à l'imine de l'hydroxy-10 diphényl-10.12 naphtacénone-9, $C_{30}H_{21}NO$, III, F_{inst} 247-248°, incolore (EtOH). J'ai étudié les propriétés de ce corps, notamment vis-à-vis des agents réducteurs, en vue de préparer un deuxième aminonaphtacène, portant cette fois-ci deux phényles, IV*a*, au lieu d'un seul, I ([1]).

I II III IVa. R = H IVb. R = $COCH_3$

Va. A = OH Vb. A = H VI VII VIII

IX X XI

La réduction en milieu acide, qui avait réussi antérieurement, n'a pas abouti dans ce cas, à cause de la grande sensibilité à l'hydrolyse de la fonction imine de III. Cependant, faute de l'amine libre ou de ses sels, j'ai obtenu le dérivé acétylé, IV*b*, par une réduction acétylante de III. L'acétamido-9 diphényl-10.12 naphtacène $C_{32}H_{23}NO$, F_{inst} 305-306° (toluène) se présente sous forme de petites aiguilles jaune vif, dont les solutions organiques montrent une intense fluorescence verte.

L'hydrolyse de l'imine de l'hydroxynaphtacénone, III, par l'acide chlorhydrique très dilué en solution acétique, à chaud, conduit à l'hydroxy-10 diphényl-10.12 naphtacénone-9, $C_{30}H_{20}O_2$, V*a*, F_{inst} 234-235° (toluène), cristallisant avec une molécule de solvant, ne pouvant être enlevée sans décomposition du produit.

Par ailleurs, Bergmann ([2]) attribue, sous toute réserve il est vrai, la même structure à un composé incolore, $C_{30}H_{20}O_2$, F_{inst} 248°, qui était obtenu par phénylation d'un corps considéré par lui comme étant la phényl-12 naphtacènequinone-9.10, $C_{24}H_{14}O_2$, VI. Notons tout de suite, que le point de

(²) *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1147.

fusion, F_{inst} 215°, indiqué pour cette quinone, diffère notablement de celui, F_{inst} 284°, qui a été donné pour le produit préparé par trois voies différentes (1), (3).

L'action du phényllithium sur la phényl-12 naphtacènequinone-9.10, $C_{24}H_{14}O_2$, VI, F_{inst} 284° conduit quel que soit le mode opératoire, non pas à un produit monophénylé, V*a*, comme le supposait Bergmann, mais au diquinol, VII, les deux carbonyles réagissant solidairement. La structure du dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 triphényl-9.10.12 naphtacène, $C_{36}H_{26}O_2$, VII, F_{inst} 142-143° (avec 1 mol de benzène) et F_{inst} 230-231° (désolvaté) est établie par sa facile réduction ($TiCl_3$) en triphényl-9.10.12 naphtacène, VIII, F_{inst} 235-236° déjà connu (4), (5).

Ceci laisse à supposer, que Bergmann n'a pas eu en mains la phénylnaphtacènequinone VI. D'après le mode de formation et d'après certains travaux récents (6), il n'est pas invraisemblable que son produit soit la fluorénone, XI, préparée par Scholl (7) et de point de fusion assez voisin : F 220° (Scholl), au lieu de 215° (Bergmann). On comprendrait alors la possibilité d'une monophénylation, laquelle n'aboutirait naturellement pas à l'hydroxynaphtacénone, V*a*.

b. La réduction en milieu acide de l'imine de l'hydroxynaphtacénone, III, conduit, suivant le réactif, à deux produits différents. Avec l'iodure de potassium en acide acétique, le corps III, et l'hydroxynaphtacénone, V*a*, donnent, l'un et l'autre, la diphényl-10.12 naphtacénone-9, $C_{30}H_{20}O$, V*b*, F_{inst} 175-176° (Et OH), prismes jaune pâle. La forme énolique, mise en évidence par une halochromie bleue fugace en potasse méthylique, fournit un ester acétique, l'acétoxy-9 diphényl-10.12 naphtacène, $C_{32}H_{22}O_2$, IX, F_{inst} 285-286°, qui se prépare par réaction de la forme naphtacénonique sur l'anhydride acétique en pyridine. Ses solutions orange montrent une intense fluorescence verte.

Une réduction plus poussée (zinc en liqueur acétique) mène à l'hydrocarbure diphénylé en dia, le diphényl-10.12 naphtacène, X, déjà connu (8).

GÉOLOGIE. — *Observation sur la tectonique des massifs « Medjaniens » de l'Ouarsenis sud-oriental (Algérie).* Note (*) de M. **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans la partie méridionale du Tell algérien, les dépôts d'âge nummulitique supérieur représentent une formation sédimentaire bien indivi-

---

(3) R. Bucourt, travail inédit.
(4) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 63 et 242.
(5) M. Badoche, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **3**, 1936, p. 2040.
(6) D. Bertin, *Thèse*, 1952, p. 25-26.
(7) *Ber.*, **68**, 1935, p. 1065.
(8) Ch. Dufraisse, et M. Loury, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1673.

(*) Séance du 14 septembre 1953.

dualisée connue sous le nom de Medjanien ou de Numidien. Sur la feuille au 1/200 000e de Teniet el Haad, ils constituent d'importants massifs couvrant plus de 150 km². Certains de ces affleurements sont signalés depuis longtemps, au Djebel Meddad, au Kef Mahmoud, au Kef el Beïda et au Djebel Laghouate (1). Il faut ajouter à cette liste les nouveaux affleurements des massifs du Bameur (à l'Ouest du Souk el Haad) (2), du Djebel Fenouyane (15 km au Nord-Ouest de Teniet el Haad) et du Djebel Nador (10 km au Nord-Est de Teniet). Dans ces derniers Djebels, j'ai reconnu, depuis peu, la présence du Medjanien. Le Djebel Assaker (10 km au Sud-Sud-Est de Molière), attribué jusqu'à présent au Numidien, est en réalité crétacé.

Les dépôts medjano-numidiens de la région sud-tellienne ont été considérés, d'abord, comme exclusivement d'âge éocène supérieur (3), puis comme comprenant, à la fois, du Priabonien et de l'Oligocène (4). Les argiles « numidiennes » de la base, offrant des épaisseurs de 0 à plus de 100 m, sont surmontées de plusieurs centaines de mètres de grès « numidiens ». Elles reposent, en l'état actuel de nos connaissances, sur le Crétacé supérieur ou sur l'Éocène inférieur. Tous les auteurs admettaient, jusqu'à présent, la transgressivité de cette série sur les dépôts antérieurs. En fait, l'allure transgressive de ces dépôts n'a jamais été démontrée dans les régions sud-telliennes. On ne connaît pas, à la base du Numidien, de niveaux remaniant les formations sous-jacentes.

Au contraire, au point de vue structural, tout se passe comme si les massifs numidiens reposaient sur les formations antérieures suivant une surface de contact anormal, pour les raisons suivantes :

1° La surface de base du Numidien recoupe souvent par la tranche les bancs de grès de cette formation. Une cartographie précise montre que le contact anormal, ainsi mis en évidence à la base du Numidien, est souvent subhorizontal ou peu incliné. Cette disposition est visible, tant à l'échelle du banc qu'à celle du Massif, sur le flanc Nord du Djebel Meddad, au Djebel Nador, au Djebel Fenouyane.

2° Une lame de Trias, peu inclinée, s'intercale quelquefois, sur une grande distance, entre le Numidien et les formations sous-jacentes (Bameur, Kef el Beïda). Cette disposition exclut l'hypothèse de simple diapirisme.

3° Les massifs numidiens occupent généralement les points hauts et la cote de base du Medjanien se maintient souvent à une altitude presque constante. Les Djebels Fenouyane, Meddad et Laghouate, qui couvrent

---

(1) Voir *Feuille géologique*, 1/500 000e *Alger-Nord*.

(2) Voir *Feuille* 1/200 000e *Ammi-Moussa*.

(3) M. Dalloni, *Bull. carte géol.*, *Alg.*, 1932.

(4) J. Flandrin, *Th. Sc.*, *Paris*, 1948.

plus de 100 km², ont ainsi leur surface de base comprise entre 900 et 1200 m. Or le substratum du Numidien est affecté de violentes dislocations (écailles et nappes) post-numidiennes.

4° Ces massifs sont en général très disloqués; ils présentent une structure incohérente totalement différente de celle de leur substratum. Les bancs de grès reposent souvent par la tranche sur les argiles de base.

Par tous ces caractères, les massifs medjaniens de l'Ouarsenis ont une disposition analogue à celle décrite par A. Caire ([5]) dans la zone sub-bibanique.

La seule explication cohérente consiste à admettre que les massifs numidiens appartiennent, comme dans la zone sub-bibanique, à une vaste « nappe de glissement » provenant du Nord et n'ayant été que faiblement déformée après sa mise en place.

PHYSIOLOGIE. — *L'expansion des gaz de l'organisme au cours des décompressions explosives.* Note de M. **François Violette**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

D'après les auteurs américains, la nocivité d'une décompression explosive dépend de deux facteurs : le temps de décompression et le degré d'expansion des gaz de l'organisme. La présence de vapeur d'eau, constituant condensable, donne à l'expansion de ces gaz une physionomie particulière, négligée jusqu'à présent et que nous étudions ici.

Lorsque la pression extérieure diminue, le volume des gaz occlus dans l'organisme augmente en raison de leur expansibilité. Cette expansion est libre lorsque le contenant n'exerce aucun obstacle à l'expansion, elle est limitée dans le cas contraire.

Dans le cas d'une décompression explosive en supposant que l'expansion est libre et que le phénomène est adiabatique, on peut calculer une expansion relative des gaz occlus E représentée par le rapport V_f/V_i du volume gazeux final V_f au volume initiale V_i.

Un tel calcul est compliqué du fait que les gaz occlus constituent un mélange complexe formé de gaz respiratoire, de CO_2 et de vapeur d'eau saturante à 37°. La présence de la vapeur (constituant condensable) fait que la détente adiabatique du mélange obéit non plus à la loi de Laplace mais à celle de Guldberg et Möhn.

A l'aide de cette loi, nous avons calculé les fonctions pression/température et volume/température correspondant à la détente adiabatique réversible des gaz de l'organisme pour des mélanges gazeux correspondant aux altitudes de 11000 m de 1000 m en 1000 m. L'étude de la fonction pression/température

([5]) A. Caire, *Bull. soc. géol. Fr.*, 1951, p. 721-734.

montre qu'il faut une décompression relative beaucoup plus importante à partir de 11 000 m que de 0 m, pour aboutir à un même abaissement de la température du mélange gazeux.

A l'aide des fonctions pression/température et volume/température nous avons construit la courbe pression/volume correspondant à la détente de chaque mélange. Les courbes sont proches les unes des autres. Il n'existe pas de formule simple permettant de calculer rigoureusement l'expansion relative ou le volume final en fonction des pressions initiale et finale. On peut cependant considérer comme suffisamment exactes des formules de la forme

(1) $$E = \left(\frac{p_c}{p_a}\right)^{\frac{1}{n}}$$

(n étant un coefficient polytropique de détente proche de 1,1 calculable à partir des fonctions pression/température et volume/température, p_c représentant la pression initiale d'enceinte, p_a la pression finale après décompression).

Si l'on se contente d'une bonne approximation on peut prendre $n = 1,1$.

L'organisme étant susceptible de transférer des calories aux gaz enfermés dans les organes en même temps que ceux-ci se refroidissent du fait de la détente, on peut se demander si l'hypothèse adiabatique est suffisamment justifiée même dans une décompression très rapide.

Parmi les trois organes creux remplis de gaz, poumon, tractus intestinal et oreille moyenne, les surfaces d'échange de chaleur sont peu importantes pour les deux derniers, et l'on peut sans crainte d'erreur considérer le phénomène comme adiabatique.

Dans le cas du poumon il est possible de déterminer par le calcul dans quels cas une telle hypothèse est certainement valable. On trouve en particulier que, pour toutes les décompressions explosives effectuées à une altitude initiale inférieure ou égale à 11 000 m, il suffit que l'on ait $A/V > 1/6,4$ (A représentant la surface de décompression de l'enceinte en m^2, V le volume en m^3 de l'enceinte qui se décomprime).

On ne peut donc accepter l'expression mathématique de l'expansion libre proposée par Lovelace et Gagge [1]

(2) $$E = \frac{p_c - 47}{p_a - 47}$$

(les pressions étant exprimées en mm de mercure, 47 mm de mercure représentant la pression de vapeur d'eau saturante à 37°).

Cette expression représente non l'expansion libre des gaz de l'organisme en fin de décompression explosive mais l'évolution finale du système, longtemps après que la décompression est terminée, encore appelé stade de resaturation

[1] *J. Aeronaut. Sc.*, 13, 1946, p. 143.

après détente. Un calcul aisé confirme que le temps de resaturation est toujours très important par rapport à la durée d'une décompression explosive.

L'expansion libre en fin de décompression est donc bien donnée par la formule (1) et non par la formule (2). Cette conclusion met évidemment en question la validité des formules où l'expansion libre intervient et est représentée par la formule (2).

Lorsque l'expansion du gaz contenu est limitée par les propriétés du contenant, plusieurs cas sont possibles. L'expansion peut en effet être limitée par le volume maximum V que peut offrir le contenant, par des forces élastiques s'opposant à l'expansion ou par la combinaison des deux. Mais dans tous les cas où la décompression entraîne l'expansion maximum possible V/V_i on observe une surpression dp qui est au moins égale à :

$$dp = p_c\left(\frac{V_i}{V}\right)^n - p_a. \qquad (3)$$

Ces résultats sont immédiatement applicables à l'étude des diverses modalités d'expansion dans les différents organes creux.

ZOOLOGIE. — *Un nouveau cas de parthénogénèse chez les Oniscoïdes (Crustacés Isopodes terrestres).* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

Parmi les espèces d'origine méditerranéenne de l'île d'Aix (Charente-Maritime) figurent trois espèces appartenant au genre *Platyarthrus* qui groupe des Oniscoïdes myrmécophiles : *P. Hoffmannseggi* Brdt., *P. costulatus* B. L. et une sous-espèce endémique : *P. Schöblii aiasensis* Legrand, apparentée à une forme peuplant tout le pourtour de la Méditerranée et la zone atlantique chaude, où elle se subdivise en nombreuses sous-espèces (Legrand, 1953).

Dans l'ensemble de leur aire de répartition, les espèces du genre *Platyarthrus* sont considérées par les auteurs qui ont étudié la répartition des sexes, comme présentant une spanandrie assez accentuée : Arcangeli (1931) : 39 ♂ pour 100 ♀, soit 28 % de ♂ chez *P. Hoffmannseggi*; Vandel (*in litteris*) pour la même espèce : Castenet : 15 ♂, 63 ♀, soit 19 % de ♂; Toulouse : 13 ♂, 32 ♀, soit 28,8 % de ♂.

Or les récoltes effectuées à l'île d'Aix sur les trois espèces précitées ont donné des résultats remarquablement distincts : *P. Hoffmannseggi* : 19 ♂, 24 ♀ (44 % de ♂); *P. costulatus* : 41 ♂, 53 ♀ (46 % de ♂), soit pour ces deux espèces une proportion de mâles normale pour un Oniscoïde; *P. Schöblii aiasensis*, les 136 individus récoltés en trois ans, aussi bien au printemps qu'en été, *sont tous femelles.*

Des élevages ont été entrepris pour résoudre le problème que pose cette

répartition anormale des sexes. Malgré la constante cohabitation de *P. Schöblii aiasensis* avec les fourmis, ces élevages sont possibles indépendamment de celles-ci, mais beaucoup plus difficiles que ceux concernant *P. costulatus*, espèce qui se rencontre assez souvent indépendamment des fourmis.

En mai 1952, 11 femelles de *P. Schöblii aiasensis* récoltées à l'île d'Aix ont été mises en élevages : 5 sont restées stériles en 1952 et 1953 (n°s 5,6, 7, 8, 10), les 6 autres se sont comportées ainsi :

— en 1952, la femelle n° 4 a mis bas une portée de 5 pulli fin mai, les femelles n°s 1, 2, 3, 9, 11 ont mis bas chacune une portée de 1 pullus en août. *Tous ces pulli se sont différenciés en femelles*;

— en 1953 : seules les femelles n°s 1, 3, 4 et 11 ont survécu : les 3 premières ont donné de nouvelles portées de 1 pullus en juin et juillet, *également femelles*, la femelle n° 11 est restée stérile.

Il est à noter que cette faible fécondité ne paraît pas en rapport avec la captivité, car 5 femelles récoltées le 29 août 1953 ont mis bas, deux jours après, au laboratoire, des portées de 1 à 2 pulli.

Chez la plupart des Oniscoïdes, la femelle étant susceptible de conserver du sperme dans ses voies génitales capable de féconder la ponte de l'année suivante, il importait d'observer le comportement des femelles nées au laboratoire et demeurées vierges du fait de l'absence de mâles dans les élevages. Seule la descendance de la femelle n° 4 a pu être suivie : sur les 5 femelles issues de cette portée, 3 ont pu être conservées, l'une a mis bas le 1er août 1953 une portée de 1 pullus. *Ce résultat démontre donc d'une façon indiscutable l'existence de la parthénogénèse chez* P. Schöblii aiasensis.

Jusqu'ici la parthénogénèse n'était connue chez les Oniscoïdes que pour *Trichoniscus pusillus pusillus* Brdt. Vandel, qui l'a étudiée (1922-1928), la définit comme un exemple de *parthénogénèse géographique*, c'est-à-dire caractérisée par l'existence de sous-espèces voisines (*T. pusillus provisorius*, *T. pusillus alticola*, *T. pusillus noricus*) qui se reproduisent par la voie bisexuée, tandis que la première se reproduit par parthénogénèse constante. Ces sous-espèces occupent par ailleurs des aires géographiques plus ou moins distinctes, la sous-espèce parthénogénétique étant plus septentrionale que les sous-espèces bisexuées. Malgré la rareté des mâles de *Platyarthrus Schöblii* il semble bien que les sous-espèces méditerranéennes et atlantiques chaudes (Canaries, Maroc, Portugal) soient bisexuées comme c'est le cas chez toutes les autres espèces du genre *Platyarthrus*. Les mâles sont en effet connus chez *P. Schöblii Schöblii*, *P. S. esterelanus*, *P. S. lusitanus*. Ainsi *P. S. aiasensis* correspond très probablement à un deuxième exemple de parthénogénèse géographique chez les Oniscoïdes. Cette parthénogénèse s'accompagne-t-elle de polyploïdie, comme Vandel a montré qu'il en était de règle chez la plupart des cas de parthénogénèse géogra-

phique ? Une étude en cours s'efforcera de le préciser. Mais il est permis d'en douter au premier abord car la polyploïdie s'accompagne de gigantisme, alors que l'espèce en question est beaucoup plus petite que les sous-espèces voisines bisexuées. Il s'agit en tous cas d'une espèce naissante, qui semble végéter à la limite de l'aire de répartition de l'espèce comme en témoigne sa faible fécondité. La parthénogénèse peut avoir apporté un élément de survie car les mâles des Oniscoïdes résistent moins bien que les femelles à de mauvaises conditions d'élevage.

CYTOCHIMIE. — *Les inclusions protéiques de l'œuf de* Parascaris equorum. Note (*) de MM. **Emmanuel Fauré-Frémiet**, **Jean-Pierre Ebel** et Mme **Juliette Colas**, transmise par M. Robert Courrier.

L'étude cytochimique des inclusions de l'oocyte de *Parascaris equorum*, connues sous le nom de « boules hyalines » de Van Beneden, montre leur nature protéique. Celle-ci est vérifiée après isolement et examen chimique de la substance qui les constitue.

L'oocyte de l'*Ascaris megalocephala* (*Parascaris equorum*) accumule au cours de son accroissement une quantité importante de glycogène [1] et deux sortes de corps figurés : les cristalloïdes et les boules hyalines décrites par E. Van Beneden [2].

Les cristalloïdes paraissent être constitués par un ester de l'alcool ascarylique [1]. En ce qui concerne les boules hyalines, Fauré-Frémiet [1] a conclu de leurs caractères de solubilité, de quelques réactions cytochimiques et de leur étude après isolement en milieu alcalin (non suivi de purification) qu'elles sont principalement constituées par un phosphate de calcium et par une très faible quantité de protéine. Cependant K. Wottge [3] n'a pas pu caractériser le calcium par la réaction cytochimique à l'alizarine sulfonate de sodium, tandis que J. Panijel [4] vérifie leur constitution phosphorée minérale par une étude cytochimique (réaction de Serra et Queiroz Lopes positive) et chimique.

Les « boules hyalines » apparaissent, dans les oocytes récemment isolés dans une solution isotonique de saccharose, comme des sphérules plus réfringentes que le cytoplasme et contenant parfois des vacuoles; elles se colorent en bleu par les bleus de Nil et de crésyl brillant, qui mettent

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) E. Fauré-Frémiet, *Arch. Anat. Micr.*, 15, 1913, p. 437.

(2) *Arch. Biol.*, 4, 1883, p. 265.

(3) *Protoplasma*, 29, 1937, p. 31.

(4) *Métabolisme des nucléoprotéines dans la gamétogénèse et la fécondation*, Hermann, Paris, 1951, p. 80 et 162.

fréquemment en évidence l'apparente séparation d'une couche corticale plus réfringente et plus colorable.

Nous nous sommes proposés : 1° de trouver un fixateur correct et une coloration élective permettant de suivre le devenir de ces inclusions au cours de la croissance de l'oocyte et du développement de l'œuf fécondé; 2° de préciser leurs caractères cytochimiques; 3° de mettre au point une méthode d'isolement et de purification de la substance constitutive de ces boules pour en effectuer l'analyse chimique.

1. La plupart des mélanges fixateurs acétiques dissolvent les boules hyalines; certains réactifs (alcooliques en particulier) précipitent leur substance de manière réversible, de sorte que celle-ci disparaît ultérieurement au cours des colorations; le mélange de Bouin à l'acide trichloracétique, les mélanges au bichromate-sublimé-formol et le sublimé à saturation assurent la précipitation irréversible de ces éléments et permettent leur coloration élective par le bleu d'aniline acide après mordançage phosphomolybdique (technique de Mallory).

On peut alors constater que ces inclusions augmentent en nombre et en dimension au cours de l'accroissement de l'oocyte; puis elles se disposent à la périphérie de l'œuf fécondé pour ensuite se fusionner et disparaître dans le liquide périovulaire.

2. La microincinération soit des oocytes desséchés, soit des coupes d'ovaires fixés au liquide de Bouin trichloracétique montre beaucoup moins de cendres à la place occupée par les boules hyalines que dans le réseau protoplasmique qui les entoure. Ces inclusions sont donc principalement constituées par des composés organiques.

La réaction de précipitation *in situ* des phosphates minéraux par les sels de plomb, suivie de leur révélation par le sulfure d'ammonium sous forme de sulfure de Pb noir est négative; de même celles du phosphore organique selon Angeli et Serra et Queiroz Lopes. Les réactions caractéristiques des lipides, des polysaccharides et des acides nucléiques sont négatives. Par contre, plusieurs réactions des protéines sont positives : bleu de bromophénol mercurique, Millon, xanthoprotéique.

On doit donc conclure que les constituants principaux des boules hyalines sont des protéines; celles-ci donnent une réaction négative pour les groupes SH.

3. Le contenu des boules hyalines est soluble dans l'eau distillée, les solutions salines à faible concentration (ClNa à 0,85 % par exemple), l'alcool à 50 ou 60°, de nombreux acides minéraux et organiques (acides chlorhydrique, sulfurique, acétique, oxalique, par exemple) et les bases à concentration inférieure à la normalité. Leur contenu est insoluble dans les solutions de ClNa à 10 %; de SCNK 2M (qui disperse le cytoplasme),

dans l'alcool à 90°, dans l'acide trichloracétique à 5 % et dans les bases à concentration supérieure à la normalité.

Ces particularités ont permis de mettre au point diverses méthodes d'isolement de la substance constitutive des boules, suivies de sa purification par dissolution et précipitation répétées, les polysaccharides entraînés étant éliminés par l'alcool à 60°.

La substance isolée donne une solution aqueuse coagulable par la chaleur, mais de manière réversible. Elle contient 16,2 % d'azote et seulement des traces de phosphore; elle donne les réactions des protéines (xanthoprotéique, biuret, Millon); la réaction du soufre au plombite de sodium et celles des glucides selon Dische sont négatives.

Les premiers résultats d'une étude chimique actuellement en cours ont permis la mise en évidence chromatographique, après hydrolyse, d'un certain nombre d'acides aminés avec une assez forte proportion de proline. L'électrophorèse à pH 8,6 et à pH 3,5 accuse, en dépit d'une très faible mobilité, l'existence d'au moins deux pics, indiquant ainsi le caractère hétérogène du constituant protéique isolé.

Ces faits permettent dès maintenant de conclure que les « boules hyalines » de Van Beneden représentent un vitellus protéique et que l'idée d'un vitellus minéral ([4]) propre à l'œuf de l'*Ascaris* doit être abandonnée. On remarquera d'autre part, les propriétés physicochimiques assez particulières de la protéine constitutive de ces inclusions, dont l'étude est en cours.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1953.

(*suite et fin*).

Sonderdruck aus *Phytopathologische Zeitschrift*. Band 20, Heft 1 (1952) : aus dem Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich : *Über Fusarinsäure, ein zweites Welketoxin des* Fusarium lycopersica *Sacc*, von ERNST GÄUMANN, ST. NAEF-ROTH und H. KOBEL. Heft 2 (1953) : id. *Über einen mutmasslichen Desensibilisierungseffekt bei einem Welketoxin*, von ERNST GÄUMANN und ST. NAEF-ROTH; 2 fasc. 24,5 cm.

Swedish polar year Expedition Sveagruvan, Spitzbergen, 1932-1933. *General introduction. Terrestrial magnetism.* Published under the direction of the Swedish National Committee for geodesy and geophysics. Stockholm, 1939 ; 1 fasc. 30 cm.

Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge. *Exploration du Parc National de l'Upemba.* Mission G. F. DE WITTE en collaboration avec W. ADAM, A. JANSSENS, L. VAN MEEL et R. VERHEYEN (1946-1949). Fasc. 6 : *Reptiles*, par G. F. DE WITTE (Bruxelles). Fasc. 16 : *Gyrinidæ* (*Coleoptera adephaga*), von GEORG OCHS (Hannover). Bruxelles, 1953; 2 fasc. 27,5 cm.

Id. *Exploration du Parc National Albert.* MISSION G. F. DE WITTE (1933-1935). Fasc. 79 : *Dermaptera*, by WALTER DOUGLAS HINCKS (Manchester); *Hemiptera : Cixiidæ*, par HENRI SYNAVE (Bruxelles); *Reduviidæ*, par ANDRÉ VILLIERS (Dakar); *Coleoptera : Lamiinæ*, par STEPHAN BREUNING (Paris); *Chrysomelinæ*, par JAN BECHYNÉ (München); *Diptera : Celyphidæ*, par PAUL VANSCHUYTBROECK (Bruxelles); *Hippoboscidæ and Nycteribiidæ*, by JOSEPH C. BEQUAERT (Cambridge, Mass); *Hymenoptera : Argidæ*, par JEAN PASTEELS (Bruxelles). Bruxelles, 1953 ; 1 fasc. 27,5 cm.

